

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden u. Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 26. Januar 1934

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
W. G. BURGERS und J. C. M. BASART-Eindhoven: Über die Bildung hochschmelzender Metallcarbide beim Glühen eines Kohlenfadens im Dampf einer flüchtigen Halogenverbindung des Metalles. Mit 3 Figuren im Text. (25. November 1933.)	209
W. G. BURGERS und J. C. M. BASART-Eindhoven: Darstellung von duktilem Tantal durch thermische Dissoziation von $TaCl_5$. (25. November 1933.)	223
W. S. WESSELOWSKI und W. N. PERTZOW-Moskau: Über den Kohlengraphitierungsprozeß. Mit 6 Figuren im Text. (7. Oktober 1933.)	228
S. S. DOÛSAY und W. V. BHAGWAT-Agra (Indien): Die Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod. (29. Oktober 1933.)	241
I. KRITSCHESKY-Moskau: Die thermodynamische Grundlage der Adsorption von Gasgemischen. (7. November 1933.)	253
G. SPACU und C. G. MACAROVICI-Cluj (Rumänien): Über die Konstitution der Strömholm'schen Doppelsalze $2MeCl, Me_2Cr_2O_7, 4HgCl_2 \cdot 2H_2O$. (30. November 1933.)	263
WARREN C. JOHNSON und A. C. WHEATLEY-Chicago: Reaktionen in flüssigem Ammoniak. I. Sulfide des Germaniums. Mit einer Figur im Text. (2. Oktober 1933.)	273
G. TAMMANN und H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA-Göttingen: Die Abhängigkeit der Metall-Salz-Gleichgewichte von der Art der Anionen. Mit 4 Figuren im Text. (22. November 1933.)	288
W. A. ROTH, INGR. MEYER und H. ZEUMER-Braunschweig: Nachtrag zu der Arbeit: „Atom-, Schmelz- und Umwandlungswärmen von Gallium, Indium und Thallium“. (12. Dezember 1933.)	303
G. v. HEVESY und K. WÜRSTLIN-Freiburg i. Br.: Die Häufigkeit des Zirkoniums. (27. Juli 1933.)	305
G. v. HEVESY und K. WÜRSTLIN-Freiburg i. Br.: Über die Häufigkeit des Strontiums. Mit einer Figur im Text. (20. Dezember 1933.)	312
ERICH HAYEK-Wien I: Zur Kenntnis der basischen Salze. 3. Gleichgewichte im System $CuO-CrO_3-H_2O$. Mit einer Figur im Text. (9. November 1933.)	315

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- O. RUFF und O. BRETSCHNEIDER: Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoffmonofluorid). Mit Unterstützung durch FRITZ EBERT im röntgenstrukturellen Teil. (12. Dezember 1933.)
- O. RUFF und O. BRETSCHNEIDER: Die Zusammensetzung und Bildungswärme der aus Norit und aus SiC gebildeten Kohlenstofffluoridgemische. (Zugleich zur Kenntnis der Bildungswärmen von CF_4 und SiC.) (12. Dezember 1933.)
- G. v. HEVESY und K. WÜRSTLIN: Über die Häufigkeit des Strontiums. (20. Dezember 1933.)
- G. F. HÜTTIG: Beitrag zur Frage nach dem Verlauf von Reaktionen im festen Zustande. (Aktive Oxyde. LXXII.) Nach Versuchen von EMIL ROSENKRANZ, BÉLA STEINER und HERBERT KITTEL. (21. Dezember 1933.)
- W. JANDER und H. SENF: Die Abhängigkeit des Gleichgewichts $FeO + Ni \rightleftharpoons NiO + Fe$ im Schmelzfluß vom SiO_2 -Zusatz. (III. Mitteilung über Gleichgewichte zwischen Metallen, Sulfiden und Silikaten im Schmelzfluß.) (21. Dezember 1933.)
- ALFONS KRAUSE und L. SKORUPSKA: Über Silberferrite. IX. Mitteilung. Die Struktur des durch Oxydation von Eisen(II)-carbonat erhaltenen Orthoferrihydroxyds. (21. Dezember 1933.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 216, Heft 3

26. Januar 1934

Über die Bildung hochschmelzender Metallcarbide beim Glühen eines Kohlenfadens im Dampf einer flüchtigen Halogenverbindung des Metalles

Von W. G. BURGERS und J. C. M. BASART

Mit 3 Figuren im Text

§ 1. Allgemeines

Bekanntlich¹⁾ können Carbide hochschmelzender Metalle dargestellt werden durch Erhitzen eines Metalldrahtes in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre, wobei durch Zumischung eines indifferenten Gases (H_2 , N_2) dafür Sorge getragen werden kann, daß der Partialdruck des Kohlenwasserstoffes (Methan, Acetylen, Toluol) nicht so hoch wird, daß neben der Carbidbildung Kohlenstoffabscheidung stattfindet. Notwendige Bedingung für diese Bildungsweise ist, daß das Metall einen genügend hohen Schmelzpunkt hat, um auf so hohe Temperatur geglüht werden zu können, daß die Carbidbildung eine nicht zu lange Zeitdauer (z. B. in einem Draht von $100\ \mu$ Dicke etwa 10 Minuten) erfordert. Die hierfür verlangte Temperatur von etwa 2500° kann bei Wolfram, Tantal und Hafnium erreicht werden, und für die Darstellung der Carbide dieser Metalle ist die Methode denn auch mit Erfolg angewendet worden.

Carbide von Metallen mit niedrigerem Schmelzpunkt, wie Titan und Zirkon, können auf diese Weise nicht oder nur in sehr langen Glühzeiten dargestellt werden: z. B. zeigten Versuche im hiesigen Laboratorium von Dr. J. H. DE BOER und von uns, daß beim Glühen eines $170\ \mu$ dicken Zirkondrahtes in einer bei Zimmertemperatur gesättigten Naphthalindampf-atmosphäre bei einer Drahttemperatur von etwa 2100° ²⁾ eine etwa 2—3stündige Glühung nötig war, um den Draht ganz in Carbid umzusetzen.

¹⁾ Nach Versuchen von K. BECKER, H. EWEST, K. MOERS, M. R. ANDREWS u. S. DUSHMAN. Vgl. für Literatur den zusammenfassenden Bericht „Die physikalischen Eigenschaften hochschmelzender Verbindungen“ von K. BECKER, Phys. Ztschr. **34** (1933), 185.

²⁾ Die in dieser und in der folgenden Abhandlung angegebenen Temperaturen sind, sofern nicht anders angegeben, mit einem optischen Pyrometer gemessene absolute schwarze Temperaturen.

Die Carbide dieser Metalle können wohl nach dem „Aufwachsenverfahren“ dargestellt werden, wobei¹⁾ ein hochschmelzender, nur als Träger dienender Kerndraht (z. B. aus Wolfram) geglüht wird in einer Atmosphäre von einer flüchtigen Halogenverbindung des Metalles, einer Kohlenstoffverbindung (CO oder Kohlenwasserstoff) und Wasserstoff. Sie bilden sich dann nach Reaktionsschemas der Art $\text{TiCl}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{TiC} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$; $\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4 (+ \text{H}_2) \rightarrow \text{ZrC} + 4\text{HCl} (+ \text{H}_2)$ und enthalten dann selbstverständlich den Kerndraht als „Verunreinigung“.

Um diesen für bestimmte Zwecke ungewünschten Umstand zu vermeiden und doch die Schwierigkeit des niedrigen Schmelzpunktes des Metalles zu umgehen, haben wir, einem Gedanken VAN ARKEL's folgend, sozusagen das umgekehrte Verfahren versucht, nämlich Glühen eines Kohlenfadens im Dampf einer flüchtigen Halogenverbindung des Metalles, bei Anwesenheit von Wasserstoff oder nicht.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, auf derartige Weise die Carbide der Metalle Titan, Zirkon und Tantal darzustellen.²⁾

§ 2. Apparatur und Ausgangsmaterial

Bügelförmige Kohlenfäden wurden in Lampen montiert (wobei sie mit einer geeigneten Paste an die Stromzufuhrdrähte gekittet waren), welche (vgl. Fig. 1) je nach Bedarf, mit Seitenröhren *a*, *b* und *c* versehen waren: *a* diente bei den Versuchen zur Darstellung von Zirkon- und Tantalcarbid zum Einführen des festen ZrCl_4 bzw. TaCl_5 ; mit *b* konnte die Lampe an die Vakuumpumpe angeschmolzen werden; während bei Ausführung der Reaktion bei Anwesenheit von Wasserstoff, welcher bei den Versuchen zur Darstellung von TiC benutzt wurde, dieser in die Lampe durch die Röhren *c* ein- bzw. austrat. Bei letzteren Versuchen hatte der Wasserstoff vorher eine Waschflasche mit TiCl_4 passiert.

Bei Ausführung der Reaktion mit ZrCl_4 oder TaCl_5 war die untere Hälfte der Lampen durch einen kleinen Ofen umgeben, welcher

¹⁾ A. E. VAN ARKEL, *Physica* **4** (1924), 286; A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 345; K. MOERS, ebenda **198** (1931), 243.

²⁾ Aus Versuchen von J. N. PRING u. W. FIELDING [*Journ. chem. Soc.* **95** (1909), 1497; da auch weitere Literatur] geht schon hervor, daß bei Glühung eines Kohlenstabes im Dampf einer flüchtigen Metall- oder Metalloidhalogenverbindung Carbidbildung stattfinden kann. Die vollständige Umsetzung von dünnen Kohlenfäden in Carbiddrähten wurde von den genannten Forschern jedoch nicht studiert.

auf eine Temperatur von etwa 200—300° (bei TaCl_5 auch wohl niedriger) gehalten wurde.

Es wurde sowohl von nichtmetallisierten wie von sogenannten metallisierten Kohlenfäden ausgegangen¹⁾, von meist 100 oder 125 μ Dicke und 10—20 cm Länge. Das benützte TiCl_4 war ein käufliches Produkt²⁾, das ZrCl_4 dargestellt durch Leiten von Chlorgas über Zirkonmetall, das TaCl_5 durch Glühen von Tantalpentoxyd in einem mit Kohlenstofftetrachlorid beladenen Chlorstrom.³⁾ Zur Befreiung von etwaigen Verunreinigungen wurden die zwei letztgenannten Chloride noch in einer Wasserstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre, bei späteren Versuchen auch im Vakuum (vgl. Fußnote 4) sublimiert oder destilliert.

Der Wasserstoff, welcher bei der Reaktion mit TiCl_4 benützt wurde, wurde elektrolytisch dargestellt, mit flüssigem Stickstoff getrocknet und durch Vorbeileiten an einer glühenden Wolframspirale von Spuren Sauerstoff befreit.

§ 3. Versuchsausführung

Vor dem Reaktionsbeginn wurden die Kohlenfäden einige Zeit im Vakuum geglüht zur Entfernung möglichst vielen Gases.⁴⁾

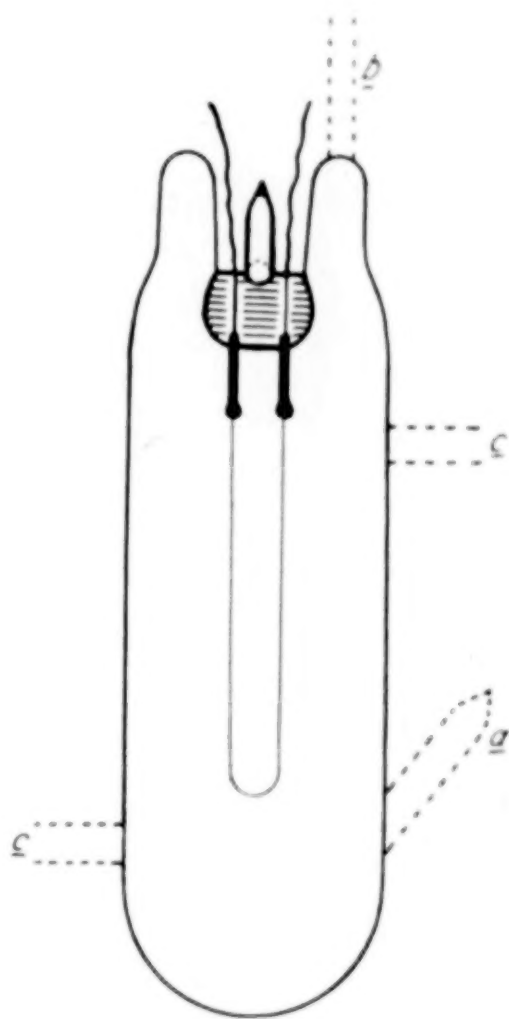


Fig. 1. Reaktionslampe

¹⁾ Vgl. für den Unterschied zwischen diesen Fäden: E. LAX u. M. PIRANI, Handb. d. Phys. 19, 359.

²⁾ Von der Société Belge du Titane.

³⁾ Vgl. L. VANINO, Präparative Chemie, I.

⁴⁾ Wurde diese Entgasung nicht vorgenommen, so konnte das während der Reaktion freikommende Gas unter Umständen bei den an die Pumpe oder in abgeschmolzenen Lampen ausgeführten Versuchen (vgl. unten) zu Durchschlag zwischen den Einfuhrdrähten Anlaß geben, besonders wenn die Reaktion ausgeführt wurde mit Kohlenfäden mit einem engen Bügel (etwa $\frac{1}{2}$ cm Abstand) und von ziemlich großer Länge, so daß die angelegte Spannung beim Beginn der Reaktion ziemlich hoch war (100—200 Volt). Dieser Umstand trat (bei den Versuchen ohne Wasserstoff) auch öfters auf bei Verwendung von in einem Gasstrom sublimiertem ZrCl_4 oder TaCl_5 , wahrscheinlich weil die so behandelten Chloride eine Menge des Gases adsorbiert enthielten und dies während der Reaktion in der Lampe freikam (vgl. auch die nachfolgende Mitteilung § 3).

Erst danach wurde bei den Versuchen mit ZrCl_4 und TaCl_5 eine größere oder kleinere Menge dieser Chloride schnell durch das zuvor zugeschmolzene Rohr *a* in die Lampe gebracht, letztere wieder evakuiert und entweder mit der Vakuumpumpe verbunden gelassen (so daß das freikommende Chlor sofort weggepumpt wurde) oder (bei den Versuchen mit einer „dosierten“ Menge TaCl_5 : vgl. unten) die Reaktion in der vorher abgeschmolzenen Lampe ausgeführt, wobei das Chlor, jedenfalls zum größten Teil, durch die Nickelführdrähte gebunden wurde.

§ 4. Reaktionsverlauf, gemessen durch die Änderung des elektrischen Widerstandes der Drähte

Bei allen drei untersuchten Systemen trat bei Steigerung der Glühtemperatur des Kohlenfadens alsbald (oberhalb etwa 1600 bis 1800°) Reaktion ein, wie sich durch Abnahme des Widerstandes, eventuell auch durch schnelles Steigen der Drahttemperatur, kund

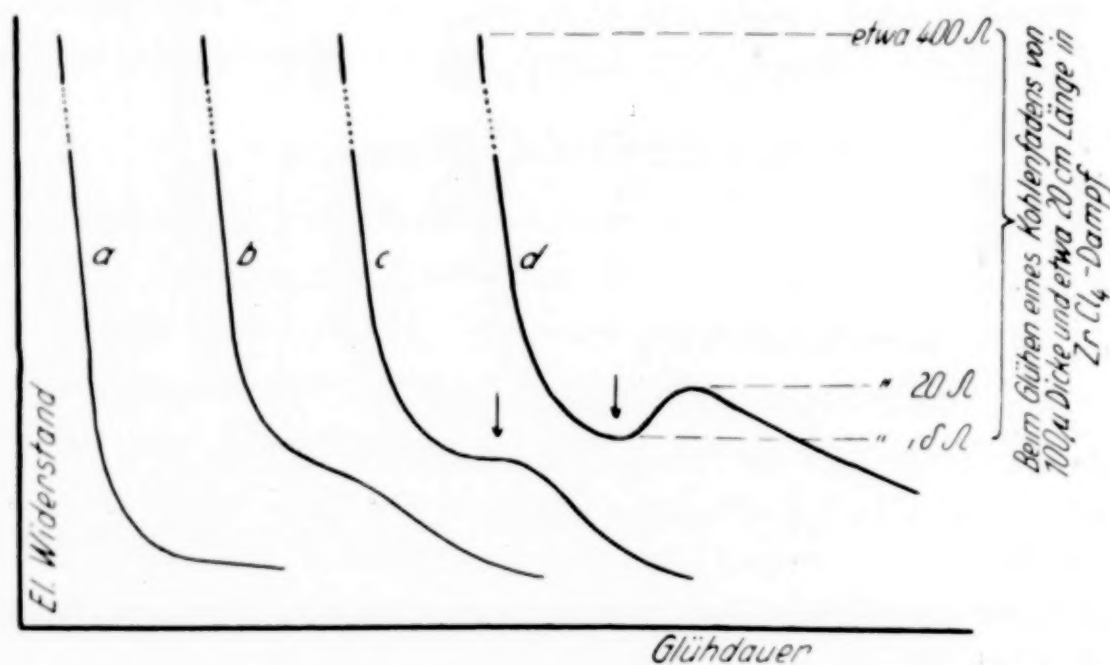


Fig. 2. Verschiedene Typen von Widerstands-Zeitkurven erhalten beim Glühen eines Kohlenfadens im Dampf von $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$, ZrCl_4 oder TaCl_5

tat. Bei der Reaktion „ $\text{C} + \text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ “ wurde bei einer Glüh-temperatur von 1800—2100° nach kurzer Zeit (bei einem 100 μ -Kohlenfaden nach etwa 20 Minuten) der Widerstand augenscheinlich konstant. Bei den Reaktionen „ $\text{C} + \text{ZrCl}_4$ “ und „ $\text{C} + \text{TaCl}_5$ “, wobei die Drahttemperatur viel höher genommen wurde (2500° und höher), stellte es sich jedoch heraus, daß der Widerstand bei fortgesetzter Reaktion wiederum weiter abnehmen konnte, jedoch die Art, worauf dies stattfand, von den Reaktionsumständen (insbesondere der Drahttemperatur, auch der Ofentemperatur) ab-

hängig war: bei relativ niedriger Drahttemperatur nahm der Widerstand augenscheinlich fortwährend ab, während bei sehr hoher Temperatur jedenfalls vorübergehend (bei einem $100\ \mu$ dicken Kohlenfaden schon nach wenigen Minuten) ein Zeitpunkt erreicht wurde, wobei der Widerstand mehr oder weniger konstant war, bei Fortsetzen der Reaktion jedoch entweder wieder kleiner wurde, oder sogar erst anstieg, um dann wieder abzunehmen. Tatsächlich wurden bei „C + ZrCl₄“ Widerstands-Zeitkurven von allen in Fig. 2 dargestellten Typen gefunden.

Die Möglichkeit des Auftretens so verschiedener Reaktionstypen kann im Prinzip verstanden werden, nachdem erst festgestellt ist, welche Produkte sich bei den Reaktionen gebildet haben.

§ 5. Aussehen und röntgenographische Untersuchung der erhaltenen Produkte

Drähte, welche bei der Reaktion „C + TiCl₄ + H₂“ bis zum „konstanten“ Widerstand reagiert hatten, waren, falls von sogenannten nichtmetallisierten Kohlenfäden ausgegangen war, metallglänzend und glatt, und merkwürdigerweise hohl (mit einem inneren Diameter ungefähr gleich dem des benützten Kohlenfadens); die ursprünglichen geraden Schenkel des bügelförmigen Ausgangsdrahtes waren zufolge der Reaktion recht geblieben oder nur schwach gekrümmt.¹⁾ Beim Ausgehen von einem dickeren (z. B. $300\ \mu$) Kohlenfaden und Unterbrechen der Reaktion bevor der ganze Faden umgesetzt war, konnte das entstandene Carbidröhrchen vom innenliegenden Kohlenfadenrest abgeschoben werden.

Röntgenaufnahmen dieser Drähte zeigten alle ein kubisch-flächenzentriertes Diagramm, wie es für das Carbid TiC erwartet werden muß.

Auch bei der Reaktion „C + ZrCl₄“ bildeten sich glatte „Röhrchen“ mit kubisch-flächenzentrierter Struktur, falls die Reaktion nicht zu lange fortgesetzt wurde: war dies wohl der Fall (z. B. während einer Stunde), so sah der Draht unter Umständen aus, als ob sich Metalltropfen darauf abgesetzt hätten und wurde außer dem kubisch-flächenzentrierten Diagramm auch das hexagonale Diagramm des Zirkonmetalles beobachtet.

Endlich wurde bei der Reaktion „C + TaCl₅“ die Bildung von drei Produkten festgestellt, nämlich (bei hoher Glüh-temperatur des

¹⁾ Sogenannter metallisierter Kohlenfaden gab jedoch zu der Bildung von nicht oder nur teilweise hohlen Drähten Anlaß, welche überdies stark verworfen waren.

Drahtes) wiederum die Bildung von (in diesem Fall gelblich gefärbter) glatten Röhren mit kubisch-flächenzentrierter Struktur, daneben jedoch diejenige von grauen Drähten mit einem hexagonal-dichtestgepackten Gitter; schließlich, besonders bei niedrigerer Drahttemperatur, das kubisch-raumzentrierte Gitter des Tantalmetalles.¹⁾ Die verschiedenen genannten Phasen konnten dabei nebeneinander gebildet werden, und zwar so, daß die formierten Drähte unter Umständen inhomogene Struktur hatten, wie sich aus Unterschieden in Röntgenaufnahmen vor und nach Pulvern herausstellte.

Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß bekanntlich die Metalle carbide TiC, ZrC und TaC eine kubisch-flächenzentrierte Struktur besitzen, wurde angenommen, daß die gefundenen kubisch-flächenzentrierten Phasen diesen Substanzen entsprachen. Eine nähere Betrachtung einer großen Anzahl von Aufnahmen dieser Phasen zeigte jedoch, daß die Linienabstände bei demselben Carbide nicht konstant waren (hierzu wurden die Linien höchster Ordnung auf Rückstrahlaufnahmen ausgemessen). Die Gitterkonstanten, welche aus den Aufnahmen berechnet wurden, variierten denn auch für die verschiedenen Carbide zwischen bestimmten Grenzen, nämlich wurde gefunden für

Reaktionsprodukt aus	<i>a</i> (in Å)
C + TiCl ₄ + H ₂	4,30—4,32
C + ZrCl ₄	4,67—4,69
C + TaCl ₅	4,39—4,44

Dies weist also darauf hin, daß die erhaltenen Produkte keine konstante Zusammensetzung hatten. Es hat sich jetzt herausgestellt, daß sie eine wechselnde Menge Metall „im Übermaß“ enthalten, welche offenbar mit dem Carbide eine feste Lösung bildet. Dies geht erstens hervor aus einer Analyse der Drähte. Einerseits wurde hierzu Mikroverbrennung in Sauerstoff ausgeführt²⁾, wobei der Kohlenstoff als CO₂ entwich, das Metall als Oxyd zurückblieb; andererseits wurde bestimmt, wieviel ein Kohlenfaden bei der Umsetzung in Gewicht zugenommen hatte. Es wurden so z. B. Zusammensetzungen der Bruttoformel Ti_{1,1}C, Zr_{1,3}C, Ta_{1,2}C gefunden.

¹⁾ Auch bei den zitierten Versuchen von K. MOERS, Tantalcarbide aus einer TaCl₅-Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Atmosphäre auf einem glühenden Kerndraht anwachsen zu lassen, schlug teilweise metallisches Tantal (eventuell Tantalhydride, vgl. nachfolgende Abhandlung) nieder.

²⁾ Die Analysen wurden von Herrn J. FREEN im hiesigen Laboratorium ausgeführt, wofür wir ihm herzlich danken.

Zweitens stellte sich heraus, daß beim Glühen der „Carbid-drähte“ im Vakuum auf z. B. etwa 2200—2400° der Widerstand stark (bis 25%) veränderte, und zwar im allgemeinen erst zunahm, danach entweder konstant wurde oder sogar wieder abnahm, wobei sich in den meisten Fällen ein mehr oder weniger dichter metallischer Spiegel auf der Ballonwand bildete. Nach einiger Zeit wurde dann der Widerstand konstant oder nahm jedenfalls nur noch sehr langsam zu, während zu gleicher Zeit keine weitere Ballonschwärzung auftrat¹⁾ (letzteres konnte z. B. einwandfrei festgestellt werden durch Anbringen eines verschiebbaren Glaszylinders in der Lampe, welche in jedem Stand nur einen Teil der Ballonwand freiließ).

Der aus einem „Zirkoncarbiddraht“ entstandene metallische Spiegel war in kalter konzentrierter Schwefelsäure ebenso löslich wie ein durch Verdampfen eines Zirkonmetalldrahtes hergestellter Spiegel, und konnte deswegen mit großer Wahrscheinlichkeit als metallisches Zirkon identifiziert werden.²⁾

Eine weitere Bestätigung, daß tatsächlich das „Zuviel an Metall“ aus den Drähten verdampft, konnte bei einem derartig behandelten „TiC“-Draht nachgewiesen werden durch eine Analyse, welche einen Kohlenstoffgehalt ergab, welcher mit dem für TiC berechneten innerhalb der Versuchsgenauigkeit übereinstimmte (gefunden 19,6%, berechnet 20,05%).

Der bei der Reaktion „C + TaCl₅“ unter Umständen gebildeten hexagonal-dichtestgepackten Phase kommt die Formel Ta₂C zu, wie aus einer Analyse eines Drahtes, welche nur diese Phase aufwies, abgeleitet werden konnte. Schwankungen in den Gitterabmessungen wurden hierbei nicht oder nur in der Größenordnung der Meßgenauigkeit konstatiert (vgl. weiter § 9).

§ 6. Erklärung des Reaktionsverlaufes

Es kann also beim Glühen eines Kohlenfadens in einer TiCl₄ + H₂-, einer ZrCl₄- oder einer TaCl₅-Atmosphäre Carbidbildung stattfinden, jedoch auch (jedenfalls bei ZrCl₄ und TaCl₅) Abscheidung

¹⁾ Erst bei viel höherer Temperatur trat, zufolge der Carbidverdampfung, aufs neue Schwärzung der Ballonwand auf.

²⁾ Daß der Spiegel nicht aus Kohle bestand, ging schon aus seinem Aussehen hervor; weiter schließt die Tatsache, daß die Spiegelbildung nach einiger Zeit aufhört, die Möglichkeit aus, daß das ZrC selbst oder daraus durch Dissoziation entstandenes Zr verdampft ist.

des Metalles.¹⁾ Tatsächlich werden beide Prozesse nebeneinander stattfinden und wird es von den Versuchsumständen abhängen, insbesondere der Glühtemperatur des Kohlenfadens und der Temperatur der Lampe, welche Reaktion überwiegt.

Die Drahttemperatur bestimmt einerseits die Geschwindigkeit der Carbidbildung, insbesondere die dabei eine Rolle spielende Diffusionsgeschwindigkeit²⁾ des Metalles oder (und) der Kohle in der schon gebildeten Carbidschicht³⁾, andererseits die Dissoziationsspannung des Metalles im Dampf des flüchtigen Chlorids, dessen totale Dampfspannung durch die Temperatur der Lampe festgelegt ist. Die Dissoziationsspannung regelt die Geschwindigkeit der Metallabsetzung auf der Drahtoberfläche. Bei relativ hoher Drahttemperatur und niedriger Lampentemperatur wird die Diffusionsgeschwindigkeit über die Absetzungsgeschwindigkeit überwiegen und alles abgeschiedene Metall sofort in Carbid⁴⁾ umgesetzt werden (abnehmender Widerstand) bis aller Kohlenstoff verbraucht ist (Widerstandsminimum); darüber hinaus niedergeschlagenes Metall kann dann offenbar bis zu einer gewissen Menge vom Carbid in fester Lösung aufgenommen werden, wobei der Widerstand wieder ansteigen kann (Fig. 2, Kurve *d*), um zuletzt aufs neue abzunehmen, wenn der Gehalt an Metall in der Lösung einen gewissen Betrag übertrifft oder die Lösung gesättigt ist und Abscheidung von freiem Metall stattfindet.

Ist die Metallabsetzungsgeschwindigkeit größer als die Diffusionsgeschwindigkeit (bei relativ niedriger Drahttemperatur und hoher Lampentemperatur), so wird sich schon Metall absetzen (beim Ta) oder im gebildeten Carbid in Lösung gehen, bevor der ganze Kohlenfaden in Carbid umgesetzt ist.⁵⁾ Es ist dabei von vornherein

¹⁾ Bei ZrCl_4 jedoch nur etwa oberhalb des Schmelzpunktes des Zirkons „in geschmolzener Form“.

²⁾ Vgl. auch M. R. ANDREWS u. S. DUSHMAN, Journ. phys. Chem. **29** (1925), 462.

³⁾ Bei der Bildung „hohler Carbidröhrchen“ muß man wohl annehmen, daß die Kohle der diffundierende Bestandteil ist. Wie in diesem Fall die Kohle des Kerndrahtes auf die Innenseite des anwachsenden Röhrchens übergeht, ist nicht ohne weiteres vollkommen zu ersehen. Wahrscheinlich spielt die Verdampfungsgeschwindigkeit der Kohle hierbei eine Rolle.

⁴⁾ Bei der Reaktion „ $\text{C} + \text{TaCl}_5$ “ kann dies sowohl „ TaC “ als „ Ta_2C “ sein.

⁵⁾ Daß das letztere Verhalten tatsächlich auftreten kann, könnte aus einer Analyse eines aus einem nur teilweise umgesetzten Kohlenfaden gebildeten Zirkoncarbidgefäßes abgeleitet werden: es wurde hierfür die Zusammensetzung $\text{Zr}_{1,3}\text{C}$ gefunden.

eutlich, daß jede Art der in Fig. 2 gezeichneten Widerstandskurven, abhängig von der relativen Geschwindigkeit der beiden stattfindenden Prozesse, erhalten werden kann. Tatsächlich erwies sich der Reaktionsverlauf in so hohem Grade abhängig von den Versuchsbedingungen, daß es nur bei Innehaltung möglichst konstanter Bedingungen, welche für jede Drahtsorte besonders ausgesucht werden mußten, möglich war, speziell bei der Reaktion „C + TaCl₅“, immer Reaktionsprodukte zu erhalten, welche nur die kubisch-flächenzentrierte Struktur aufwiesen.

§ 7. Darstellung von „reinem“ TiC, ZrC und TaC

Als Folge der im Vorgehenden besprochenen Tatsache, daß die Dissoziation der Chloride am glühenden Kohlenfaden nicht zum Stillstand kommt, wenn alle Kohle des Ausgangsfadens in Carbid umgesetzt ist, war es für die praktische Aufgabe, Kohlenfaden auf die besprochene Weise in Carbid umzusetzen, notwendig, entweder die Reaktion an einem bestimmten Zeitpunkt zu unterbrechen, oder in jede Lampe nur eine dosierte Menge des Chlorids zu bringen. Beide Methoden führten nur angenähert zum Ziel. Die erste Methode wurde insbesondere bei der Umsetzung in Zirkoncarbide benützt: die Reaktionsumstände wurden so ausgesucht, daß die Widerstands-Zeitkurve für die benützte Kohlenfadensorte bei nach Schätzung konstanter Temperatur von etwa 2500° den Typus *c* (eventuell *d*) der Fig. 2 hatte. Bei den in Carbid umzusetzenden Drähten wurde dann die Reaktion unterbrochen, sobald der Widerstand augenscheinlich konstant geworden war (eventuell das Minimum erreicht hatte; vgl. die kleinen Pfeile in Fig. 2). Folgende Tabelle kann als Beispiel für eine derartige Reaktion dienen: der Strom wurde in kurzer Zeit (etwa 6—8 Minuten) bis einem bestimmten Wert (in casu 2,7 Amp.) gesteigert und dann solange konstant gehalten, daß die (abnehmende) Spannung sich innerhalb 1/2—1 Minute nicht mehr nennenswert änderte. Dann wurde die Reaktion unterbrochen.

Bei den Versuchen, TaC darzustellen, wurde, insbesondere um die Bildung von Ta₂C möglichst zu verhindern, in jede Lampe so gut wie möglich die für die Umsetzung des Kohlenfadens in TaC erforderliche Menge TaCl₅ gebracht: es ist jedoch einleuchtend, daß, schon zufolge der Umsetzung des Chlorids an der Luft, eine solche Dosierung nur innerhalb bestimmter Grenzen möglich ist.

Die so erhaltenen Carbiddrähte enthielten denn auch alle eine verschiedene Menge Metall in fester Lösung. Um die reinen Carbide

Reaktionsbeispiel der Präparierung eines ZrC-Drahtes
 Ausgangsfaden: Bügelförmiger, nichtmetallisierter Kohlenfaden;

Diameter 100 μ , Länge 18 cm

Ofentemperatur: Etwa 200° C. Fadentemperatur: Etwa 2500°

Reaktionsverlauf	Zeitpunkt in Minuten	Strom in Amp.	Spannung in Volt	Widerstand in Ohm
	0	0,45	160	355
	1	0,6	120	200
	2	0,8	92	115
	3	1,0	86	86
	4	1,25	76	61
	5	1,6	70	44
	6	2,05	68	33
	7	2,7	65	24
Strom konstant gehalten	7½	2,7	61	22,6
	8	2,7	57	21,1
	8½	2,7	53	19,6
	9	2,7	52	19,2
	9½	2,7	51	18,9
	10	2,7	51	18,9

zu erhalten, kann der Metallüberschuß beseitigt werden durch das oben schon besprochene Ausdampfen im Vakuum. Es war hierzu notwendig, die formierten Drähte, welche nach Ablauf der Reaktion im Metallchlorid meistens nur noch sehr lose an den Einfuhrdrähten hingen, aufs neue (mittels Kohlenpaste) zu montieren und im Vakuum zu glühen (wobei die Spannung konstant gehalten wurde), bis die zuerst eintretende starke Stromabnahme für nahezu konstanten Strom (Widerstand) Platz gemacht hatte: dies beanspruchte bei einer Temperatur von etwa 2300° einige Stunden.

Eine zweite Methode (insbesondere beim TaC angewendet) ist¹⁾, die formierten Drähte einer Nachglühung in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre (z. B. 5 mm Methan) zu unterwerfen, wobei das Übermaß Metall nach der im Anfang dieser Arbeit genannten Methode (von K. BECKER und H. EWEST) in Carbid umgesetzt wird: der Drahtwiderstand nimmt hierbei ab, bis auch hier zuletzt ein konstanter Endwert erreicht wird.

§ 8. Gitterkonstanten von TiC, ZrC und TaC

Bei den Prozessen, wobei der Metallüberschuß beseitigt wurde, nimmt die Gitterkonstante zu. Andererseits wurde bei

¹⁾ Vgl. K. MOERS, l. c., 252.

Glühen der Carbiddrähte auf so hohe Temperatur, daß Kohlenstoffabscheidung stattfand (z. B. beim Durchbrennen in einer Argonatmosphäre oberhalb 3000°), eine Abnahme der Gitterkonstante beobachtet. Die Werte für die reinen Carbide müssen also als Höchstwerte der oben in § 5 vermeldeten Schwankungen betrachtet werden, welche durch Beimischung des Metalles erniedrigt wurden. Aus Rückstrahlpräzisionsaufnahmen wurden für die drei dargestellten Carbide folgende Gitterkonstanten von uns berechnet:

$$\text{TiC} \quad a = 4,320 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$\text{ZrC}^{1)} \quad a = 4,687 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$\text{TaC} \quad a = 4,445 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

Für die Carbide TiC, ZrC und TaC werden folgende Werte in der Literatur vermeldet:

Untersucher	TiC Å	ZrC Å	TaC Å
A. E. VAN ARKEL ²⁾	4,29	4,71	4,56
K. BECKER und F. EBERT ²⁾	4,60	4,76	4,49
V. M. GOLDSCHMIDT ²⁾ . . .	—	—	4,427 ³⁾
L. R. BRANTLEY ⁴⁾	4,31 ± 0,02	—	—
M. V. SCHWARZ u. O. SUMMA ⁵⁾	4,311 ₄	—	4,4460 ± 0,0005
W. G. BURGERS	4,320 ± 0,001	4,687 ± 0,002	4,445 ± 0,001

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, stimmen unsere Werte insbesondere mit den neuzeitlich von BRANTLEY und von VON SCHWARZ und SUMMA bestimmten Werten gut überein.

§ 9. Das Carbid Ta₂C

Bezüglich der Kristallstruktur des unter Umständen gebildeten Carbides Ta₂C kann folgendes bemerkt werden: die Kristallstruktur ist hexagonal-dichtestgepackt (Fig. 3), die Kanten⁶⁾ der Elementarzelle sind

$$\left. \begin{array}{l} a = 3,091 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c = 4,93 \pm 0,007 \text{ \AA} \end{array} \right\} c : a = 1,59_5.$$

¹⁾ Dieser Wert wurde berechnet aus einer Aufnahme eines ZrC-Präparates, welches durch Glühen eines Zirkondrahtes in Naphthalindampf dargestellt wurde (vgl. § 1).

²⁾ Vgl. EWALD-HERMANN, „Strukturbericht“.

³⁾ Bezieht sich auf ein natürliches Mineral.

⁴⁾ L. R. BRANTLEY, Z. Kristallogr. **77** (1931), 505.

⁵⁾ M. VON SCHWARZ u. O. SUMMA, Z. Elektrochem. **38** (1932), 743; Metallw. **12** (1933), 298.

⁶⁾ Wie schon in § 5 erwähnt, wurden bei dieser Phase keine Schwankungen in den Gitterdimensionen gefunden oder jedenfalls nicht größer als die angegebene Meßgenauigkeit.

Obgleich die Dichte nicht bestimmt wurde, ist aus den Gitterdimensionen zweifellos abzuleiten, daß 1 Molekül Ta_2C pro Elementarzelle anwesend ist, also die Kristallstruktur vorliegt, welche für diese Verbindung nach den Überlegungen von G. HÄGG¹⁾ erwartet werden kann, und nach unveröffentlichten Untersuchungen von H. ARNFELT²⁾ auch schon gefunden wurde. In dieser Struktur bilden die Metallatome ein hexagonal-dichtestgepacktes Gitter mit den Koordinaten 0 0 0 und $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$, die Kohlenstoffatome befinden sich in den Lücken zwischen den Metallatomen mit Koordinaten $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ oder $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$.

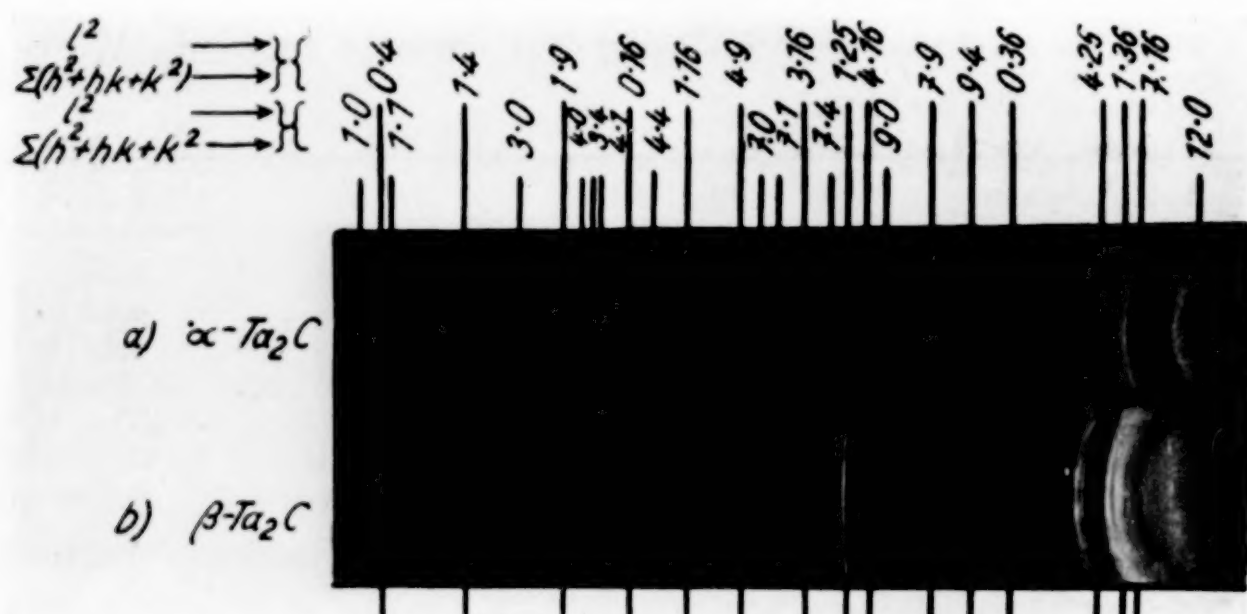


Fig. 3. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen des Ta_2C

- a) α -Modifikation: hexagonal dichtest gepackt
 b) β -Modifikation: hierbei sind eine Anzahl Linien der α -Modifikation ganz oder teilweise abwesend

Merkwürdig ist, daß beim Ta_2C dasselbe Verhalten auftritt, wie K. BECKER³⁾ es für das analog gebaute Wolframcarbid W_2C ⁴⁾ gefunden hat, nämlich das Vorliegen von zwei Modifikationen: in den Aufnahmen der verschiedenen von uns erhaltenen Produkte sind nämlich öfters bestimmte Linien ganz abwesend oder sehr geschwächt, und zwar, soweit wir feststellen konnten, größtenteils

¹⁾ G. HÄGG, Z. phys. Chem. (B) **12** (1931), 33.

²⁾ Vgl. G. HÄGG, l. c. 51.

³⁾ K. BECKER, Z. Physik **51** (1928), 481; Z. Metallk. **20** (1928), 437.

⁴⁾ Ein geringfügiger Unterschied liegt vor in dem Umstand, daß nach BECKER bei W_2C eine geringe Abweichung der hexagonalen dichtesten Packung auftritt: es sind hierbei zwei für diese Struktur verbotene Linien, nämlich (113) und (115), in den Aufnahmen zu erkennen.

dieselben, worin sich auch das oberhalb 2400°C stabile $\beta\text{-W}_2\text{C}$ von dem bei Zimmertemperatur beständigen $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ unterscheidet: es sind dies Linien, herrührend von Gitterebenen, welche der c -Achse möglichst parallel liegen; insbesondere alle Linien $(h\ k\cdot 0)$, weiter $(h\ k\cdot 1)$ und teilweise noch $(h\ k\cdot 4)$.

In Analogie mit BECKER wollen wir die Phase mit allen für die hexagonal dichteste Packung zu erwartenden Linien als $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$, die andere als $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$ bezeichnen.

Eine weitere Übereinstimmung mit BECKER's Beobachtungen war diese, daß Drähte, welche ungepulvert, also jedenfalls an ihrer Oberfläche, röntgenographisch die Anwesenheit von $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$ (eventuell neben dem vom kubischen „TaC“) erkennen ließen, nach Pulvern das $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ -Diagramm aufwiesen: ähnliches wurde auch von BECKER beim W_2C beobachtet, wobei die Möglichkeit offen gelassen wurde, ob der ursprüngliche Draht nur oberflächlich aus $\beta\text{-W}_2\text{C}$ zusammengestellt war, oder durch das Pulvern eine Modifikationsänderung eingetreten war.¹⁾ Andererseits lag jedoch augenscheinlich ein Unterschied vor, indem wir fanden, daß einige oberhalb 2800° durchgebrannte TaC-Drähte in $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ übergegangen waren, während²⁾ beim W_2C bei raschem Abkühlen der Drähte gerade die β -Modifikation erhalten wurde.

Nach BECKER könnten möglicherweise die beiden W_2C -Modifikationen durch eine einfache Atomumlagerung auseinander hervorgehen. Im Hinblick auf die bei Ta_2C beobachtete Tatsache, daß nicht nur ein Verschwinden der genannten Linien, sondern auch eine verschiedene Schwächung beobachtet wurde, welche nicht für alle Linien gleich groß war, könnte auch an eine mehr kontinuierliche Übergangsmöglichkeit zwischen beiden Modifikationen gedacht werden, wie diese nach der Theorie der Allotropie von A. SMITS auftreten kann und z. B. in Kristallen mit bestimmten Atomgruppen zufolge des Rotierens dieser Gruppen gefunden wurde.³⁾ Im Hinblick auf die starke Beeinflussung der Intensitäten der Gitterelemente parallel zur c -Achse müßte letztere in der Ta_2C -Struktur die einer „Rotationsachse“ ähnliche Rolle erfüllen können.

¹⁾ Ein derartiges Verhalten liegt beim CdBr_2 vor: J. M. BIJVOET u. W. NIEUWENKAMP, Z. Kristallogr. **86** (1933), 466.

²⁾ Vgl. K. BECKER, Z. Metallk. l. c., 440.

³⁾ J. M. BIJVOET u. J. A. A. KETELAAR, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 625; vgl. auch die „Wechselstruktur“ von CdBr_2 (Lit. in Fußnote 1).

Zusammenfassung

Es wird die Reaktion, welche beim Glühen eines Kohlenfadens im Dampf von TiCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 (im ersteren Fall bei Anwesenheit von Wasserstoff) stattfindet, studiert, und zwar einerseits durch die Änderung des elektrischen Widerstandes des Fadens, andererseits mit Hilfe einer röntgenographischen Untersuchung der erhaltenen Produkte.

In allen drei Fällen kann die Kohle in Carbid umgesetzt werden, wobei sich mit ZrCl_4 und TiCl_4 die Verbindungen TiC und ZrC bilden, bei TaCl_5 jedoch neben TaC auch Ta_2C entstehen kann. Überdies findet im letzteren Fall leicht Abscheidung von metallischem Tantal statt. Bei hoher Temperatur des Kohlenfadens (etwa 2500°) und Dosierung der zugefügten Chloridmenge kann die Bildung von Ta und Ta_2C jedoch vermieden werden.

Bei den Carbidphasen TiC , ZrC und TaC wird aus 1. dem wechselnden Wert der Gitterkonstante, 2. der Analyse und 3. dem Verhalten beim Glühen im Vakuum geschlossen, daß sie eine gewisse Menge des betreffenden Metalles im Überschuß in fester Lösung aufnehmen können. Um die reinen Carbide zu erhalten, müssen die Reaktionsprodukte entweder im Vakuum (zum Ausdampfen des gelösten Metalles) oder in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre (zum Umsetzen des Metallüberschusses in Carbid) geglüht werden.

Die auf diese Weise präparierten Carbiddrähte haben, falls ausgegangen wird von sogenannten nichtmetallisierten Kohlenfäden, die Form von hohlen Röhren.

Für die Gitterkonstanten der Carbide wurde gefunden:

TiC	} (kubisch flächenzentriert)	$a = 4,320 \pm 0,001 \text{ \AA}$	} $c: a = 1,59_5$
ZrC		$a = 4,687 \pm 0,002 \text{ \AA}$	
TaC		$a = 4,445 \pm 0,001 \text{ \AA}$	
Ta_2C	(Metallatome hexagonal-dichtestgepackt)	$a = 3,091 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $c = 4,93 \pm 0,007 \text{ \AA}$	

Eindhoven, den 11. August 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1933.

Darstellung von duktilem Tantal durch thermische Dissoziation von TaCl_5

Von W. G. BURGERS und J. C. M. BASART

§ 1. Einleitung

Versuche über die thermische Abscheidung von Metallen aus der Gasphase haben gezeigt, daß die Metalle Wolfram und Molybdän aus dem Dampf ihrer Chloride abgeschieden werden können, während es sich andererseits erwiesen hat, daß dies für Titan, Zirkon, Hafnium und Thorium nicht zutrifft. Diese Metalle können jedoch aus ihren Jodiden abgeschieden werden.¹⁾ Das Element Tantal scheint sich in dieser Hinsicht bei Wolfram anzuschließen: Bei den Versuchen Tantalcarbid durch Glühen eines Kohlenfadens in TaCl_5 -Dampf darzustellen, hatte es sich jedenfalls gezeigt (vgl. vorstehende Abhandlung), daß neben der Carbidbildung leicht Abscheidung von Tantalmetall stattfindet. Es erschien uns jetzt von Interesse, die thermische Dissoziation von TaCl_5 auch bei Benützung vom Metall selbst als Kerndraht zu untersuchen.

§ 2. Versuchsausführung

Die Reaktion fand in einer Lampe statt, welche während der Reaktion mit der Vakuumpumpe verbunden war; der als Kerndraht dienende Draht war an Nickelpolen²⁾ festgeklemmt.

Das Tantalchlorid wurde nach Entgasen des Kerndrahtes im Vakuum durch ein Seitenrohr (vgl. Fig. 1 der vorigen Abhandlung) in die Lampe gebracht, diese wiederum evakuiert und der untere Teil, jedenfalls im Anfang der Reaktion, durch einen Ofen auf etwa

¹⁾ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 345; J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 1; 187 (1930), 193.

²⁾ Bei Verwendung von Wolframpolen bildeten sich spröde Reaktionsprodukte: in diesem Fall besteht die Möglichkeit der Bildung von flüchtigem WCl_6 durch das bei der Dissoziation des TaCl_5 freikommende Chlor; demzufolge kann auch Wolfram abgeschieden werden, welches sich mit dem Tantal vermutlich legieren kann. Nickelchlorid ist dagegen nicht flüchtig.

100° erhitzt; wenn die Anwachsung schon fortgeschritten war, genügte die Erwärmung durch den glühenden Draht, um eine hinreichende Dampfspannung des TaCl_5 zu erzielen. Während der Anwachsung sublimierte letzteres teilweise oben in der Lampe (es gelangte nur wenig in die Pumpenleitung) und fiel durch Klopfen leicht wieder in den warmen unteren Teil der Lampe.

Bezüglich des benützten TaCl_5 muß noch folgendes bemerkt werden:

Um ein möglichst reines Präparat zu bekommen, wurde ausgegangen von im Laboratorium vorhandenen Kaliumtantalfuorid (K_2TaF_7), welches eine gewisse Menge Kaliumniobfluorid (K_2NbF_7) enthielt. Diese beiden Salze wurden voneinander getrennt nach der von O. RUFF und E. SCHILLER angegebenen Methode¹⁾, wobei die Vollständigkeit der Trennung daraus hervorging, daß eine Tüpfelreaktion mit Phenol + konz. H_2SO_4 ²⁾ so gut wie keine Färbung ergab, während schon bei Anwesenheit einer Spur Niobsalz eine gelbe Färbung auftritt. Das so erhaltene niobfreie K_2TaF_7 wurde³⁾ im Oxyd Ta_2O_5 umgesetzt durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 und Glühen des Rückstandes mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und schließlich das Oxyd in TaCl_5 durch Überleiten von einem mit CCl_4 -Dampf beladenen Chlorstrom.

§ 3. Ergebnisse

Es zeigte sich jetzt, daß ein ohne weitere Behandlung unmittelbar sehr duktiles Anwachsprodukt erhalten werden konnte, falls die Anwesenheit von Gasen möglichst gut vermieden wurde. Außer Wärmepumpen der Lampe und Entgasen des Kerndrahtes durch Glühen im Vakuum bevor das TaCl_5 in die Lampe gebracht wurde, war es insbesondere notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß das benützte TaCl_5 möglichst gasfrei war. Letzteres wurde ursprünglich zur Befreiung von eventuellen Verunreinigungen (Chlorkohlenstoffverbindungen) ein oder mehrere Male in einem Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom destilliert; das mit dem so behandelten Chlorid dargestellte Metall war jedoch merklich weniger duktil als wenn das TaCl_5 erst durch Sublimieren im Vakuum von adsorbiertem Gas befreit wurde (es wurde durch diese Behandlung auch viel reaktionsfähiger). Offenbar tritt bei der Metallabscheidung wenigstens ein Teil des durch das TaCl_5 adsorbierten Gases mit dem anwachsenden Metall in Verbindung oder wird darin gelöst. Dies geht auch daraus mit Wahrscheinlichkeit hervor, daß nach M. VON PIRANI⁴⁾ bei der Reaktion von $\text{TaCl}_5 + \text{H}_2$ an einem glühenden Kerndraht (es wurde Platin benützt) die Bildung eines wasserstoff-

¹⁾ O. RUFF u. E. SCHILLER, Z. anorg. Chem. **72** (1911), 345–348.

²⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. VI, 1 (1928), 216.

³⁾ L. VANINO, Präparative Chemie I.

⁴⁾ M. VON PIRANI, Z. Elektrochem. **11** (1905), 555.

haltigen Reaktionsproduktes stattfindet, wobei schon 0,1% Wasserstoff genügt, um das Metall „hart“ zu machen. Daß ein derartiges Verhalten auftritt, kann röntgenographisch (mit „Rückstrahl“-Präzisionsaufnahmen) einwandfrei festgestellt werden, indem sich zeigt, daß die Gitterkonstante eines so aus $\text{TaCl}_5 + \text{H}_2$ erhaltenen Tantals ($3,300_5 \text{ \AA}$) ein wenig größer¹⁾ ist als diejenige ($3,296 \text{ \AA}$), welche gefunden wurde für ein Tantalpräparat, daß unter übrigens gleichen Versuchsbedingungen nach dem oben beschriebenen Verfahren aus TaCl_5 ohne Wasserstoff dargestellt wurde.²⁾

Es lagen jetzt auch bei den verschiedenen von uns dargestellten Anwachsprodukten noch kleine Unterschiede in der Gitterkonstante vor, welche von derselben Größenordnung waren, wie die Unterschiede zwischen den in der Literatur³⁾ für Tantal (und Niob) angegebenen Gitterkonstanten. Abgesehen davon, daß diese letzteren Unterschiede möglicherweise nur der verschiedenen Herkunft und Reinheit der von den verschiedenen Forschern untersuchten Proben zugeschrieben werden müssen, könnte also schon die Anwesenheit gelöster Gasreste hierfür teilweise verantwortlich sein. Ausglühen der Proben im Vakuum bei niedrigen Temperaturen (z. B. 800° , wie QUILL es getan hat) genügt keineswegs, um, falls Gasreste anwesend sind, diese vollständig zu entfernen: nach VON PIRANI (l. c.) gelingt dies für Wasserstoff erst beim Glühen wenig unterhalb des Schmelzpunktes und wird der letzte Wasserstoff sogar erst beim Schmelzen vertrieben. Auch der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes der verschiedenen Anwachsprodukte⁴⁾ zeigten Unterschiede, ebenso wie die Fähigkeit der Drähte, zu dünnen Drähten gezogen werden zu können.

§ 4. Gitterkonstante von Tantal und Niob

Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes des Tantals

Für das Präparat mit dem höchsten Temperaturkoeffizienten (vgl. unten) wurde aus einer „Rückstrahl“-Präzisionsaufnahme

¹⁾ Vgl. für die Änderung der Gitterkonstante des Tantals bei Aufnahme von Wasserstoff: G. HÄGG, Z. phys. Chem. B 11 (1931), 433.

²⁾ Das von H. FISCHVOIGT u. F. KOREF [Z. techn. Physik 6 (1925), 296] aus $\text{TaCl}_5 + \text{H}_2$ auf einen Wolframeinkristalldraht abgeschiedene unikristallinische Tantal enthält daher sicher auch einen gewissen Prozentsatz Wasserstoff.

³⁾ Diese Werte findet man zusammengestellt bei L. L. QUILL, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 257.

⁴⁾ Herrn Dr. P. CLAUSING und Herrn J. RIEMENS möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken für die Ausführung der Widerstandsmessungen.

mit Korrektur nach VAN ARKEL¹⁾ für die Gitterkonstante gefunden:

$$a = 3,296 \pm 0,000_5 \text{ \AA}.$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem rezentest von L. L. QUILL (l. c.) bestimmten Präzisionswert für Tantal, $a = 3,298 \pm 0,002 \text{ \AA}$ überein.

Der besprochene Draht war bei einer Temperatur von etwa 2000° auf einem 100μ dicken Kerndraht aus Tantal (ebenso durch thermische Dissoziation aus TaCl_5 erhalten) in etwa 5 Stunden aufgewachsen, und hatte eine Dicke von 1,25 mm. Ohne Zwischenglühen ließ er sich kalt walzen und ziehen bis auf 25 und 50μ , ohne hart zu werden. Nach Ziehen bis auf 100μ wurde für den Temperaturkoeffizienten (zwischen 0° und 100°C) gefunden $10^5 \alpha = 364$, welcher Wert auch nach Glühen im Vakuum auf 2000° während 2 Stunden sich nicht nennenswert änderte (auch beim Ziehen ist dies der Fall, wie aus Messungen an einem anderen Tantalstab hervorging); der spezifische Widerstand dieses Drahtes war $10^4 \rho_0 = 0,124 \Omega \text{ cm}$.

Es wurde auch noch auf die besprochene Weise Tantal auf einem PINTSCH-Einkristalldraht abgeschieden, wobei sich, wie bei FISCHVOIGT und KOREF (l. c.) das Metall einkristallinisch absetzt, und zwar, wie sich röntgenographisch feststellen ließ, mit nahezu derselben Gitterorientierung wie das unterliegende Wolframeinkristall.

Schließlich wurden auch einige Versuche über die Abscheidung von Niob aus NbCl_5 ausgeführt (wobei das benützte Chlorid aus tantalfreiem Kaliumniobfluorid bereitet war): auch dies gelingt. Als Kerndraht wurde ein Niobdraht verwendet²⁾ und die Reaktion bei einer Drahttemperatur von etwa 1800° vollzogen (die Temperatur der Lampe war etwa 100°C).

¹⁾ A. E. VAN ARKEL, Z. Kristallogr. **67** (1928), 235. Die Aufnahmen wurden gemacht mit Cu- $k \alpha$ -Strahlung in einer D.-Sch.-Kamera mit 4 cm Radius. Hierbei ist der Abstand des α_1 - α_2 -Dubletts, welcher einem Wellenlängenunterschied von etwa $2\frac{1}{2} \text{ }^\circ/\text{ }^\circ$ entspricht, für die Linie höchster Ordnung [$\Sigma(h^2 + k^2 + e^2) = 18$, $\Theta = \pm 82^\circ$] $1\frac{1}{2} \text{ mm}$. Da die Linien bis auf 0,2 mm genau ausgemessen werden können, kann bei Anwendung der Korrektur die angegebene Genauigkeit erreicht werden.

²⁾ Bei Versuchen mit einem Wolframdrahtkern und höherer Drahttemperatur von etwa 2300° entstanden nicht-biegbare Drähte, welche röntgenographisch die Anwesenheit eines Wo-Nb-Mischkristalles vermuten ließen.

Für die Gitterkonstante des so dargestellten Niob wurde gefunden

$$a = 3,294 \pm 0,001 \text{ \AA}.$$

Dieser Wert liegt dichter bei dem neuzeitlich von QUILL (l. c.) bestimmten Wert $a = 3,299 \pm 0,001 \text{ \AA}$ als bei dem von M. C. NEUBURGER¹⁾ bestimmten Wert $a = 3,303 \pm 0,002 \text{ \AA}$, ist jedoch kleiner als beide.

Insofern der an sich sehr kleine Unterschied in Gitterkonstante zwischen Tantal und Niob reell ist, fanden wir immer für Niob den kleineren Wert, während bei QUILL geradezu das Umgekehrte zutrifft.²⁾

Zusammenfassung

Tantal kann in sehr duktiler Form durch thermische Dissoziation von TaCl_5 an einem glühenden Kerndraht dargestellt werden, falls dafür Sorge getragen wird, daß die Anwesenheit fremder Gase möglichst gut vermieden wird: es empfiehlt sich z. B., das TaCl_5 vorher im Vakuum zu sublimieren.

Für die Gitterkonstante einer auf diese Weise dargestellten Tantalprobe mit einem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes $10^5 \alpha = 364$, und einem spezifischen Widerstand $10^4 \rho_0 = 0,124 \Omega \text{ cm}$, wurde gefunden:

$$a = 3,296 \pm 0,000_5 \text{ \AA}.$$

Eine auf ähnliche Weise dargestellte Niobprobe ergab den etwas kleineren Wert

$$a = 3,294 \pm 0,001 \text{ \AA}.$$

¹⁾ M. C. NEUBURGER, Z. Kristallogr. **78** (1931), 164.

²⁾ Wir möchten schließlich noch bemerken, daß wir für zwei käufliche Tantal- und Niobdrähte die Gitterkonstante $a = 3,300_5 \pm 0,001 \text{ \AA}$ bzw. $3,298 \pm 0,001 \text{ \AA}$ fanden, also größere Werte als für die von uns dargestellten Präparate, jedoch auch hier für Tantal einen etwas größeren Wert als für Niob. Der Tantaldraht hatte eine Dicke von 200μ und einen Temperaturkoeffizienten $\alpha \cdot 10^5 = 296$. Für einen anderen Draht derselben Quelle war nach zweistündiger Glühung im Vakuum, wobei der Widerstand anfänglich abnahm, $\alpha \cdot 10^5 = 329$ und die Gitterkonstante $3,298 \text{ \AA}$. Die Anwesenheit bestimmter Einschlüsse im ursprünglichen Draht scheint also wahrscheinlich.

Eindhoven, den 11. August 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1933.

Über den Kohlengraphitierungsprozeß

Von W. S. WESSELOWSKI und W. N. PERTZOW¹⁾

Mit 6 Figuren im Text

I. Theoretische Grundlagen

Nach unseren modernen Vorstellungen bestehen die Kohlen vorwiegend aus sehr kleinen Graphitkristalliten. Außer Graphit enthalten sie gewöhnlich auch „Verunreinigungen“, d. h. unwesentliche Bestandteile, wie hochpolymere Kohlenstoffverbindungen, verschiedene anorganische, beim Verbrennen als Asche zurückbleibende Stoffe, wie auch sorbierte Stoffe.

Von diesem Gesichtspunkte aus müssen die Kohlen als polykristalline, hochdisperse Körper betrachtet werden. Es ist infolgedessen zu erwarten, daß die Umwandlung von Kohle in „künstlichen Graphit“ bei hohen Temperaturen sich den Gesetzen der thermischen Rekristallisation polykristalliner Körper fügen wird.²⁾

Verschiedene Kohlen „graphitieren“ sich aber nicht mit gleicher Leichtigkeit und ergeben sehr verschiedene Produkte. Die Erörterung dieser Eigentümlichkeiten ist ohne Entwicklung einer allgemeinen Theorie der Graphitierung nicht möglich.

Das Wesen der Graphitierung mag also auf die Veränderung der dispersen Struktur³⁾ der Kohle zurückgeführt werden. Wenn die Oberflächenenergie verschiedener Arten von Oberflächen der dispersen Systeme $S_1 \sigma_1$, $S_2 \sigma_2$, $S_3 \sigma_3$ usw. ist, so ist die allgemeine Oberflächenenergie des Systems:

$$S \sigma = S_1 \sigma_1 + S_2 \sigma_2 + S_3 \sigma_3 + \dots = \sum S_i \sigma_i.$$

Je höher die Dispersität, desto höher ist die Größe der summarischen Oberfläche (S), je mehr die Oberflächen mit einer hohen spezifischen Energie entwickelt sind, desto größer ist im Durchschnitt die

¹⁾ Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. KRONMANN.

²⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 1–34.

³⁾ Da der Ausdruck „disperse Struktur“ nicht allgemein üblich ist, halten wir es für zweckmäßig, ihn hier zu erläutern: disperse Struktur nennen wir die Gesamtheit von Eigenschaften, die den Aufbau eines Körpers aus den durch physische Grenzflächen voneinander getrennten Teilen kennzeichnen.

spezifische Oberflächenenergie (σ). Hierin besteht der Zusammenhang zwischen der dispersen Struktur des Systems und seinem Vorrat an freier Energie, der das Streben zur Rekristallisation bedingt.

Die Konzentration der Oberflächenenergie

$$\frac{S_1}{V} \sigma_1 + \frac{S_2}{V} \sigma_2 + \frac{S_3}{V} \sigma_3 + \dots = \sum \frac{S_i \sigma_i}{V}$$

wird freilich als Maß dieser Tendenz anerkannt.

Jedoch kann sich diese Tendenz zur Änderung der dispersen Struktur nicht in allen Systemen mit gleicher Leichtigkeit äußern; die Rekristallisation der kristallinen Konglomerate beginnt z. B. nur bei Erwärmung bis zu einer bestimmten Temperatur, die für den gegebenen Körper charakteristisch ist. Dies bedeutet, daß in diesen Systemen etwas den Verlauf der Rekristallisation hindert; diese Systeme erscheinen als stabilisierte, ähnlich den stabilisierten kolloiden Lösungen. Die Bedingungen der gegenseitigen Berührung der Kristallite müßte man also als die Ursache der Stabilität der kristallinen Agglomerate bei niedrigen Temperaturen betrachten.

Bei jeder gegebenen Temperatur findet ferner die Rekristallisation nur bis zu einem bestimmten Grade statt. Die Temperatur bedingt den Grad des Wachstums der Kristallite und kann nicht durch eine Verlängerung der Erwärmungsdauer kompensiert werden. Daraus folgt, daß die Umstände der gegenseitigen Berührung der Kristallite sich mit der Temperatur ändern.

Die Hauptbedingung für die Graphitierungsfähigkeit der verschiedenen Kohlen bildet also die Beschaffenheit der dispersen Struktur derselben, da diese erst die Art der gegenseitigen Berührung der Kristallite bestimmt.

Über die Graphitierungsfähigkeit verschiedener Kohlen liegt leider nur sehr spärliches und einander widersprechendes Material vor. F. A. J. FITZGERALD¹⁾ ²⁾ behauptet, daß der beste Graphit aus Anthrazit erhalten wird, indem er dies der Anwesenheit katalytisch wirkender mineralischer Beimischungen in letzterem zuschreibt. W. C. ARSEM³⁾ ordnet die Kohlen entsprechend der Leichtigkeit ihrer Graphitierung in die folgende Reihe: Lampenruß, Anthrazit, Gießereikoks, Petrolkoks. Diese Reihe stimmt mit der Reihenfolge

¹⁾ F. A. J. FITZGERALD, Journ. Soc. chem. Ind. **20** (1901), 444—445; Chem. Zbl. **1901**, II, 241.

²⁾ F. A. J. FITZGERALD, Chem.-Ztg. **26** (1902), 336; Chem. Zbl. **1902**, I, 1156 und Journ. Franklin Inst. **154** (1902), 321—348; Chem. Zbl. **1903**, I, 6.

³⁾ W. C. ARSEM, Ind. Eng. Chem. **3** (1911), 799—804; Chem. Zbl. **1912**, I, 1089; Trans. Amer. elektrochem. Soc. **20** (1911), 105; Chem.-Ztg. **35** (1911), 1412.

O. RUFF's¹⁾ ungefähr überein: Holzkohle, Flammenruß, Anthrazit, aschenarmer Koks, aschenreicher Koks. Dagegen schlägt K. ARNDT²⁾ eine andere Reihe vor: Holzkohle, „junger“ Anthrazit, Gaskoks, „alter“ Anthrazit, Petrolkoks, Gießereikoks, Retortenkohle. Damit sind die Literaturangaben erschöpft; sie stehen nicht nur miteinander, sondern auch mit unseren Beobachtungen im Widerspruch. Dies ist von der Verschiedenartigkeit der Bedeutung, die dem Ausdruck „Graphitierung“ beigemessen wird, abhängig.

2. Experimenteller Teil. Arbeitsmethode

Die Erhitzung der Kohlen wurde in einem Kohlerohrfen vorgenommen. Der Ofen bestand aus einem zwischen zwei dicke Kohlenelektroden geklemmten Kohlenrohre, durch das ein Heizstrom niedriger Spannung zugeführt wurde. Um das Rohr vor Verbrennung zu schützen und die Wärmeverluste zu vermindern, wurde es in Holzkohlenpulver eingebettet. Da die Temperatur des Rohres in der Nähe der Elektroden viel niedriger ist als in seiner Mitte, so wurden in das Rohr von beiden Seiten Propfen aus Holzkohle eingesetzt. Dies hinderte die Berührung des behandelten Materials mit den Elektroden und sicherte seine gleichmäßigere Erwärmung. Für Temperaturmessungen wurde senkrecht zu dem Betriebsrohre in den Ofen ein anderes Rohr in horizontaler Lage eingesetzt. Durch dieses Rohr wurde das Heizrohr mittels eines optischen Pyrometers nach HOLBORN-KURLBAUM anvisiert. Die Messungsgenauigkeit bei unseren Versuchstemperaturen wird von uns zu $\pm 25^{\circ}$ geschätzt. In sämtlichen Diagrammen geben wir „schwarze“ Temperaturen an.

Große Schwierigkeiten sind die Folge des Mangels einer direkten Methode für die Messung des Graphitierungsgrades; nur indirekte Methoden sind dafür üblich: Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Brennbarkeit, der Dichte, des Aschegehaltes, Aufnahme von Röntgenogrammen usw. Alle diese Methoden ermöglichen es, die Strukturänderungen des Materials zu verfolgen, sie bilden aber kein absolutes Maß der Strukturänderung.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Pulver wurde nach der ARNDT'schen Methode unter einem Druck von 110—120 kg/cm²³⁾ mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ ausgeführt.

¹⁾ O. RUFF, G. SCHMIDT u. W. OLBRICH, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 313—331; Chem. Zbl. **1926**, I, 605.

²⁾ K. ARNDT u. A. POLLACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 81—112; Chem. Zbl. **1931**, II, 3450.

³⁾ K. ARNDT, Z. Elektrochem. **23** (1917), 167 und **28** (1922), 376—381.

Diese Eigenschaft hängt weitgehend von der Kristallitengröße ab und kann deshalb als Maß des relativen Wuchses derselben gelten.

Für die Brennbarkeitsbestimmung wird eine Probe (etwa 1 g) in einem geneigten ($3-5^\circ$), zuvor auf eine bestimmte Temperatur angeheizten Röhrenofen von 5 cm Durchmesser erhitzt. Als Brennbarkeitsgrad wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei der im Laufe von 10 Minuten 3% der eingewogenen Kohle verbrennen.¹⁾ Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt $\pm 10\%$.²⁾

Die Dichte ist eine sehr wichtige Eigenschaft der hochdispersen Körper; jedoch sie verändert sich wenig bei der Graphitierung. Wir haben die Dichte pyknometrisch in Xylol mit einer Genauigkeit von $\pm 0,003$ bestimmt.

Alle diese summarischen Eigenschaften der kristallinen Agglomerate ändern sich bei der Erwärmung ungefähr in derselben Weise und nähern sich asymptotisch dem „graphitischen“ Grenzwerte. Jede Eigenschaft besitzt einen Temperaturbereich, innerhalb dessen sie einer scharfen Veränderung unterliegt. Dieser Bereich ist gewöhnlich um so größer, je höher die Temperatur des Knickpunktes ist und schwankt von $200-500^\circ$. Der Knickpunkt, der dem höchsten Grad der Veränderung der Eigenschaften entspricht, und die entsprechende Temperatur sind für die gegebene Kohle charakteristisch.

Beim Erhitzen der Kohle, die bei einer niedrigen Temperatur erhalten wurde, ist das erste Kennzeichen von Strukturänderungen der Verlust der Sorptionsaktivität und der Aktivierungsfähigkeit, wie es bereits O. RUFF beobachtet hat.³⁾ Die stärksten Änderungen dieser Eigenschaften finden zwischen 1100 und 1400° statt. Bei höheren Temperaturen beginnen auch andere Eigenschaften sich zu ändern. Aber die Temperaturen, bei welchen die stärksten Änderungen stattfinden, können sich für verschiedene Kohlen weitgehend voneinander unterscheiden. So sinkt z. B. die Brennbarkeit der Koks scharf zwischen 1400 und 1800° (Fig. 1), die der Anthrazite — zwischen 1900 und 2000° (Fig. 4 und 5). Die elektrische Leitfähigkeit sehr verschiedener Kohlen steigt stark zwischen 1600 und 2000° , mit Ausnahme der Retortenkohle (Fig. 3) und des Rußes: die erstere zeigt den Knickpunkt bei einer viel höheren Temperatur,

¹⁾ In den Diagrammen wird diese Größe mit „ t° (3%)“ bezeichnet.

²⁾ W. S. WESSELOWSKI u. W. N. PERTZOW, Mineral. Ssyrie (russ. Mineral-Rohstoffe), 1932, Nr. 1, 44—59; Chem. Zbl. 1933, I, 3042. „Mechanismus und Geschwindigkeit der Graphitverbrennung in Abhängigkeit von der Temperatur.“

³⁾ O. RUFF, G. SCHMIDT u. W. OLBRICH, l. c.

während der Ruß seine Eigenschaften überhaupt wenig bei unseren Versuchstemperaturen ändert (Tabelle 1). Im allgemeinen wird die schärfste Veränderung der Mehrzahl der Eigenschaften bei dem Übergang der Kohlen aus dem Gebiete kolloidaler Dispersität in dasjenige der grobdispersen Körper beobachtet, worin eben die Graphitierung besteht. Die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, mag eine sehr verschiedene für verschiedene Kohle sein.

Kohlen, die sich leicht graphitieren lassen, erleiden diesen Übergang bei einer Temperatur von ungefähr 2000° , und das Tempo der weiteren Veränderung ihrer Eigenschaften wird verzögert. Holzkohle graphitiert sich bei ungefähr 2500° , während der Ruß sogar bei einer Temperatur von 2700° keine Kennzeichen der Graphitierung aufweist.

Wir haben außerdem noch von der röntgenographischen Methode Gebrauch gemacht.¹⁾ Jedoch bedarf die Röntgenographie der Dispersoide einer sehr komplizierten Apparatur, und bis jetzt ist sie in methodischer Hinsicht unvollständig ausgearbeitet. Deshalb haben wir sie in der vorliegenden Arbeit nur für qualitative Vergleiche der Strukturen verschiedener Kohlen benutzt, während dem quantitativen systematischen Studium der dispersen Strukturen graphitischer Körper eine weitere Abhandlung gewidmet sein soll.

3. Die Versuchsergebnisse

Die Versuche mit Teerkoks, Holzkohle und Ruß haben ergeben, daß bei hohen Dispersitätsgraden des behandelten Materials das „Graphitierungsgleichgewicht“ sehr schnell eintritt, so daß die Dauer der Erhitzung bei konstanter Temperatur nicht von merklichem Einfluß ist.

Für die Versuche, deren Ergebnisse hier graphisch wiedergegeben werden (vgl. Fig. 1—5), haben wir infolgedessen eine Erhitzungsdauer von 30 Minuten gewählt.

Für die Versuche wurden die nachstehenden Rohstoffe verwendet.

Teerkoks. Ein Produkt trockener Destillation des Steinkohlenteers (Sieb 2700 Maschen/qcm), Aschegehalt = $2,02\%$. Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^4 = 100\,000$ Ohm/cm.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. In ganz derselben Weise wie die Teerkoksarten verhalten sich auch Petrol- und Steinkohlenkoks; diese Kurven können als typisch für die ganze Reihe der schaumartigen Koksstrukturen betrachtet werden.

¹⁾ Äußerst interessante Ergebnisse der Anwendung dieser Methode sind den Arbeiten von H. HOFMANN u. D. WILM, Z. phys. Chem. (B) 18 (1932), 401; Chem. Zbl. 1932, II, 2789 zu entnehmen.

Petrolkoks. Ein Produkt der Trockendestillation der Erdölrückstände; Aschegehalt = 2,74%.

Steinkohlenkoks (Gießereikoks) (Sieb 450 Maschen/qcm). Aschegehalt = 16,74%. Aschenanalyse: SiO_2 48,54%, Al_2O_3 4,66%, Fe_2O_3 35,90%, CaO 6,22%, MgO 0,23%.

Die Produkte der Graphitierung dieser drei Koksarten sind einander in bezug auf ihre Eigenschaften und ihr Aussehen sehr ähnlich. Sie sind gleichfalls hart und fühlen sich fest an, hinterlassen deutliche Spuren auf Papier und sind von einer sandigen Beschaffenheit.

Die graphitierten Steinkohlenkoksarten sind etwas fetter als die anderen, was wahrscheinlich von dem größeren Aschegehalt des Grundmaterials abhängt.

Holzkohle (Birke). (Fig. 2.) Aschegehalt = 2,15%. Dichte = 1,466. Nach dem Erhitzen auf 2350° wird die Dichte = 1,620.

Die graphitierte Holzkohle unterscheidet sich sehr stark von den Produkten der Koksgraphitierung; nach der Graphitierung wird sie weicher, bleibt aber dennoch härter als die graphitierten Koks.

Retortenkohle. Ein Produkt pyrogenetischer Zersetzung gasförmiger Verbindungen des Kohlenstoffes, Dichte = 2,115 (Fig. 3). Aschegehalt = 2,86%.

Nach der Graphitierung wird die Retortenkohle viel weicher und hinterläßt merkliche Spuren auf Papier; ihr Aussehen ändert sich wenig, sie wird silberfarben und weicher als alle anderen graphitierten Kohlen.

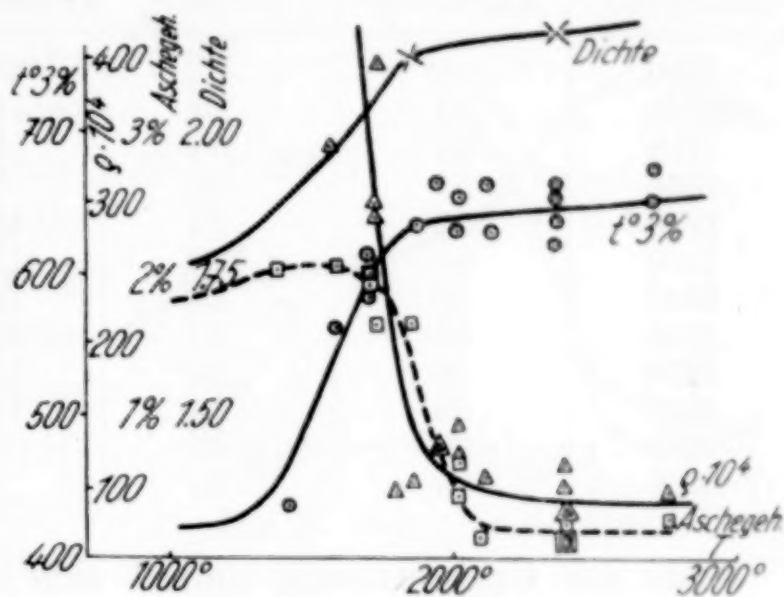


Fig. 1. Teerkoks

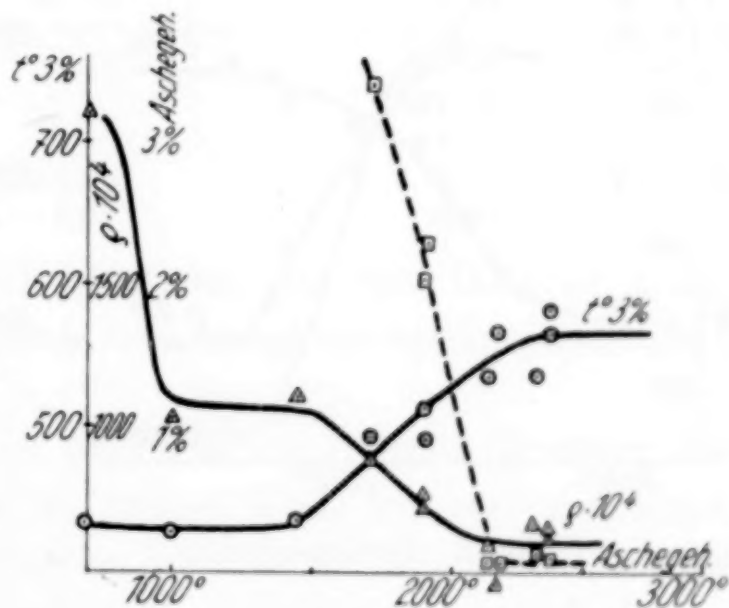


Fig. 2. Holzkohle

Tabelle 1

Flammenruß aus Masut. Aschegehalt 0,20%

Temperatur der Erhitzung	Dauer der Erhitzung		Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10 \text{ Ohm/cm}$	Dichte	$t^\circ 3\%$
	Dauer der Anheizung	Dauer des Glühens			
1000	—	—	2500	1,641	475
1490	55	30	860	—	560
1710	50	30	940	—	560
1950	55	25	970	—	560
1950	55	50	1180	—	590
1950	65	120	1230	—	590
1990	50	25	1270	—	540
2080	60	30	1230	—	—
2350	60	30	1270	—	—
2350	70	35	1260	2,002	555
2350	60	35	—	—	550
2660	60	30	—	—	560

Bei der Graphitierung ändert sich der Ruß in bezug auf Aussehen und Eigenschaften beinahe gar nicht. Nur röntgenographisch kann man ein Sinken des Dispersitätsgrades nachweisen.

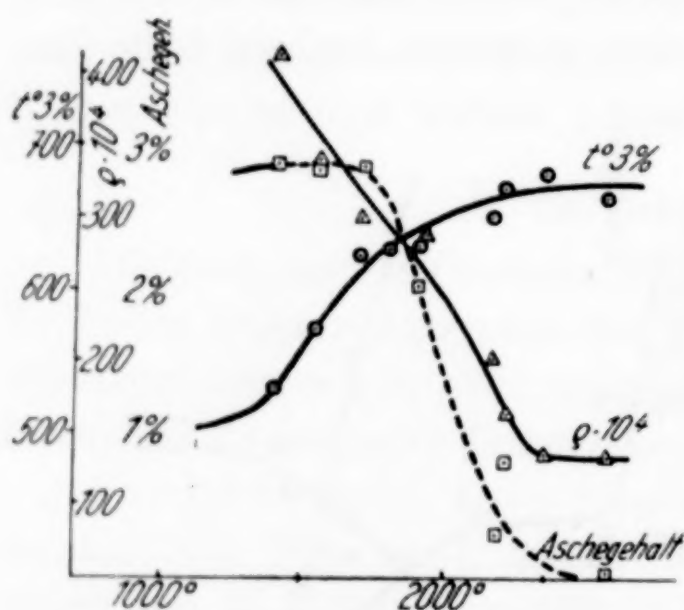


Fig. 3. Retortenkohle

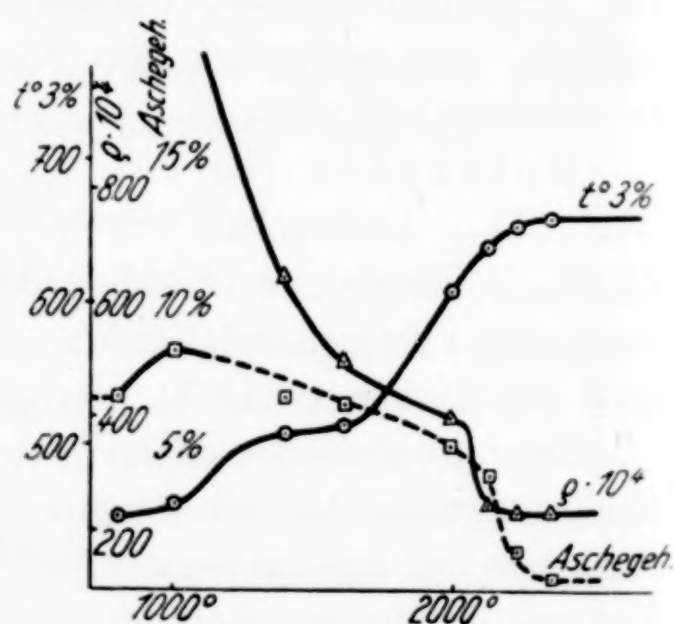


Fig. 4. Donez-Anthrazit

Anthrazit, Wojkowgrube (Donezbecken). (Fig. 4.) Aschegehalt = 6,80%. Flüchtige Bestandteile = 6,80%. Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^4 = 11000000 \text{ Ohm/cm}$.

Anthrazit. Grube N 4. Poltawka, Süd-Ural. Feuchtigkeit = 7,12%, flüchtige Bestandteile = 7,67%, Schwefel = 0,22%. (Fig. 5.) Aschegehalt = 8,42%. Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^4 = 1320 \text{ Ohm/cm}$.

Diese beiden Anthrazite liefern beinahe dasselbe Produkt der Graphitierung, das aber den anderen graphitierten Kohlen durchaus

unähnlich ist. Es weist eine schuppige Struktur auf, fühlt sich sehr fett und weich an und erinnert an natürliche Flinzgraphite. Dieser Umstand verdient eine besondere Beachtung, weil die chemische Beschaffenheit dieser Anthrazite eine ganz verschiedene ist. Der Donez-Anthrazit enthält eine große Anzahl organischer Verbindungen, Eisen und Calcium, während der Poltawa-Anthrazit beinahe frei von ihnen ist. Auch in bezug auf ihre Mikrostruktur sind diese Anthrazite grundverschieden: der Poltawa-Anthrazit hat eine feinblättrige Struktur, während der Donez-Anthrazit ganz dicht ist und einen unregelmäßigen muschelförmigen Bruch aufweist.

Analysen der Anthrazitaschen:

	Donez-Anthrazit in %	Poltawka-Anthrazit in %
SiO ₂	32,55	69,42
Al ₂ O ₃	41,81	23,39
Fe ₂ O ₃		3,79
CaO	15,81	0,74
MgO	1,93	0,29

Andererseits liefern die Steinkohlenkoks, die fast dieselbe Asche wie der Donez-Anthrazit aufweisen, ein Graphitierungsprodukt ganz anderer Art.

Da in der Literatur Angaben über die katalytische Wirkung der mineralischen Verunreinigungen zu finden sind, war es erwünscht, auch diesen Umstand zu untersuchen. So wurde schon seither eine Beimischung von SiO₂ für nötig gehalten, um einen guten künstlichen Graphit zu erhalten.^{1) 2) 3) 4) 5)} Jedoch haben auch die neuesten Untersuchungen wenig Klarheit in diese Frage gebracht, da ihre Ergebnisse einander widersprechen.

¹⁾ F. A. J. FITZGERALD, l. c.

²⁾ F. A. J. FITZGERALD, l. c.

³⁾ O. MÜHLHAESER, Chem.-Ztg. **26** (1902), 336; Chem. Zbl. **1902**, I, 1150.

⁴⁾ E. DONATH, Stahl und Eisen **26** (1906), 1249—1255; Chem. Zbl. **1906**, II, 1585.

⁵⁾ E. G. ACHESON, Seventeen years of experimental research and development, 1908, Boston.

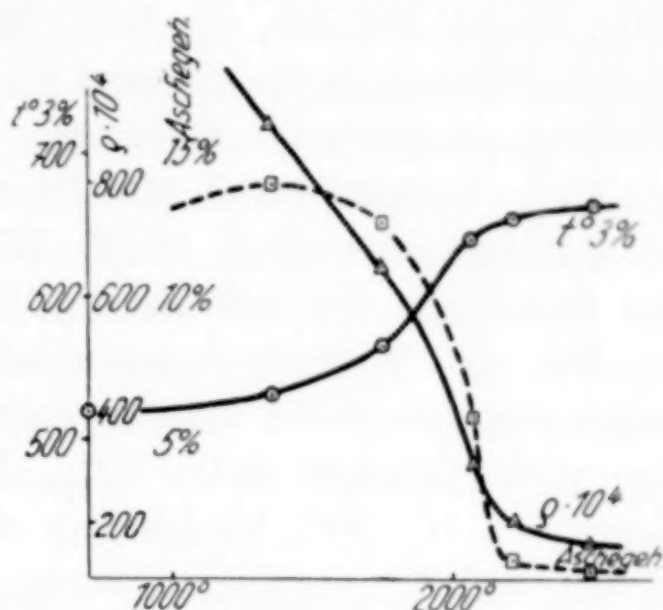


Fig. 5. Poltawa-Anthrazit

O. RUFF¹⁾ gibt die folgende Reihe von Katalysatoren der Graphitierung des Teerrußes (mit 30% Teer brikettiert) an: B, Al, B₂O₃, Al₂O₃, Fe, Mn, Si, SiO₂, MgO, BaO, CaO; gar keine katalytische Wirkung weisen Bi und Sn auf; Oxyde zeigen eine geringere Wirkung als die freien Elemente.

M. L. SCHLEIFSTEIN²⁾ gibt für den Petrolkoks eine andere Reihe von Katalysatoren an: B, Cr, Fe, Ni, Al, Mn, Mg, Ca; während Li, Na und K beinahe von keinem und Si von gar keinem Einfluß sind.

Um die Wirkung anorganischer Beimischungen festzustellen, haben wir eine Reihe von Experimenten mit Petrolkoks angestellt, dem pulverförmiges CaO, B₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ und SiO₂ in einer Menge von 10—20% hinzugefügt wurde. Diese Versuche haben bewiesen, daß die erwähnten Stoffe eine sehr geringe Wirkung ausüben und ohne Einfluß auf den Verlauf der Veränderung der Eigenschaften mit der Temperatur sind. Obwohl die Produkte in Anwesenheit zugefügter Stoffe sich etwas fetter anfühlen, ist es zweifellos, daß die Anwesenheit dieser Stoffe keine praktische Bedeutung für die Graphitierung der Pulver haben kann.

Die Meinung über den starken Einfluß der karbidbildenden Beimischungen auf die Graphitierung muß also deswegen als eine der Wirklichkeit nicht entsprechende Vorstellung betrachtet werden. Vermutlich stützt sich diese Meinung auf die Beobachtung der Graphit-Schuppenbildung bei der Zersetzung von Carbiden. Diese Erscheinung darf nicht mit der Graphitierung im engeren Sinne des Wortes verwechselt werden, denn dieser Prozeß verläuft in fester Phase und fügt sich den Gesetzen der thermischen Rekristallisation polykristalliner Körper³⁾, während die Graphit-Schuppenbildung bei der Zersetzung der Carbide den Gesetzen der Kristallisation aus Lösungen beim Verdunsten des Lösungsmittels entspricht:

In Fällen, wo in einem Fabrikofen in das Kohlepulver einigermaßen starke mineralische Massen geraten, kann man die Bildung von Tropfen geschmolzenen Graphits beobachten. Diese Tropfen besitzen eine auffallende schuppige Struktur. In reinen Kohlenpulvern werden solche Tropfen niemals beobachtet, wie hoch die Temperatur auch sein mag. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Carbide, indem sie sich im Graphit auflösen, dessen

¹⁾ O. RUFF, W. SCHMIDT u. W. OLBRICH, l. c.

²⁾ M. L. SCHLEIFSTEIN, Canadian Chem. Metallurg. 12, 59—61; Chem. Zbl. 1928, I, 2220.

³⁾ G. TAMMANN, l. c.

Schmelztemperatur erniedrigen. Bei weiterer Erhitzung verflüchtigen sich die carbidbildenden Elemente, und der Graphit kristallisiert aus der Lösung aus.

Um große Graphitkristalle zu erhalten, haben wir in einen Fabrikofen große Stücke Eisen eingeschoben. Das Eisen wird je nach Erhöhung der Temperatur mit Kohlenstoff gesättigt; wenn die Temperatur so hoch steigt, daß das Eisen sich zu verflüchtigen beginnt, kristallisiert der Graphit allmählich, und wenn der Ofen eine genügend hohe Temperatur erreicht hat, bleiben in ihm Kristalle fast reinen Graphits zurück. Dank diesem Verdunstungsverfahren eiserner Lösungen ist es uns gelungen, bis zu 2 cm lange Graphitkristalle zu gewinnen.

Die Verflüchtigung verschiedener Beimischungen beim Erhitzen ist in Fig. 6 dargestellt. Calcium verflüchtigt sich leichter als andere Stoffe, ihm folgen Silicium und Aluminium (2200°); einen etwas stärkeren Widerstand weisen Bor und Eisen auf. Bei 2500° verdunsten alle von uns untersuchten Beimischungen, indem sie nur einen kleinen Rückstand hinterlassen.

Eine scharfe Abnahme des Aschegehaltes der gewerblichen Materialien findet in dem Bereiche von 1800 — 2200° statt.

4. Wenn wir die Versuchsergebnisse betrachten, gelangen wir zu einer Folgerung, die in vollem Einklange mit den theoretischen Vorstellungen steht. Die Ursache eines verschiedenen Verhaltens der Kohlen während der Graphitierung liegt in ihrer Strukturbeschaffenheit und nicht in ihrem chemischen Bestande: so gibt es keine Meinungsverschiedenheit betreffs der verhältnismäßig schwierigen Graphitierung der Kohlen mit einem lockeren Aufbau. Je dichter und härter aber die Kohle ist, desto leichter wird sie der Graphitierung unterliegen.

Die Produkte der Graphitierung verschiedener Kohlen besitzen so ungleichartige Eigenschaften, daß es unzweckmäßig wäre, sie in eine Reihe einzuordnen. Offenbar werden nicht nur die Dichte des Aufbaues, sondern auch die gegenseitige Anordnung und Berührung der Graphitkristalliten, welche die Kohle bilden, durch das Verhalten derselben bei der Erwärmung beeinflußt.

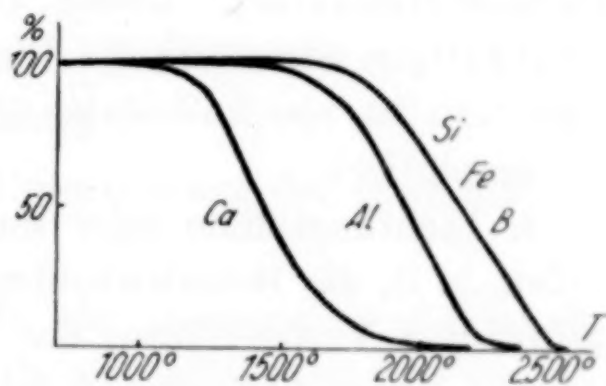


Fig. 6. Verdampfung der Aschebestandteile

Unter den untersuchten Kohlen kann man die folgenden Typen disperser Strukturen verzeichnen:

1. Flockenartige Struktur — die Ruße, die Blake, die Rauche, die Staube usw. Vom Gesichtspunkte der Bildung sind es Produkte der Solkoagulation. In struktureller Beziehung bestehen sie aus locker zusammenhaftenden Teilchen mehr oder weniger kleiner Graphitkristalle, die zu Flocken verbunden sind. Die Umstände der gegenseitigen Berührung der Kristalle sind in ihnen besonders ungünstig für die Rekristallisation; deshalb sind sie praktisch ungraphitierbar.

2. Dünne häutchenartige Struktur — Verkohlungsprodukte nur zum Teil schmelzbarer organischer Stoffe und Überreste von Organismen („Dermoide“). Charakteristisch für diese Kohlen ist die partielle Bewahrung des Aufbaues der ursprünglichen Organismen (Palimpseststruktur). Dieser Umstand bedingt die Bildung einer dünnhäutigen Struktur; die Dicke der Häutchen bei den typischen Vertretern ist von kolloidaler Größe, demgemäß werden sie schwerlich graphitiert.

3. Dichtkristalline oder massivkristalline Struktur, die Glanzkohlen, z. B. die Retortenkohlen. Sie entstehen bei der Zersetzung gasförmiger Verbindungen des Kohlenstoffes auf glühenden Oberflächen. Ihrem Aufbau nach erinnern die Glanzkohlen an metallische Barren mit wenig orientierten Kristalliten. Eine sehr dichte Packung der letzteren und eine hohe Härte sind für sie charakteristisch. Solch eine Struktur begünstigt die thermische Rekristallisation und erleichtert die Graphitierung.

4. Schaumartige Strukturen — Koks im engeren Sinne des Wortes („Afroide“). Genetisch sind sie Produkte der Verkohlung halbflüssiger Massen. Sie bestehen aus massiven Häutchen, welche mit bloßem Auge sichtbar sind, und werden leicht graphitiert.

5. Kristallschichtenstrukturen — einige Mineralkohlen („Fluide“). Sie dürfen als fließende Körper, Fluide, betrachtet werden, welchen Umstand ihre hoch orientierte kristalline Struktur erläutert. Die hohe Orientierung der Kristallite und ihre dichte Beschaffenheit begünstigen in außerordentlichem Maße die Graphitierung; sie liefern einen glänzenden, ungewöhnlich fetten Kunstgraphit, der an die natürlichen schuppigen Graphite erinnert. Aus keiner anderen Kohle kann man ein solches Produkt der Graphitierung erhalten. Die Fähigkeit einiger Anthrazite, einen solchen Kunstgraphit zu liefern, wurde früher der Anwesenheit mineralischer Beimischungen in ihnen

beigemessen. Unsere röntgenographischen Untersuchungen, die von K. W. WASSILIEW ausgeführt wurden, haben bewiesen, daß nur solche Kohlen diese Eigenschaft besitzen, in welchen eine hohe Orientierung der Graphitkristalliten vorhanden ist und die so verteilt sind, daß ihre Basis mit der Fläche der Schichtung der Kohlentextur übereinstimmt. Diese Orientierung wird auch von dem Produkte der Graphitierung beibehalten, welcher Umstand seine lamellare Struktur und seine hohe Fettigkeit verursacht.

6. Geschichtet disperse (stratifere) Strukturen, mit wenig orientierten Kristallen gebildet — die Mehrzahl der Mineralkohlen und der kryptokristallinen Graphite. In bezug auf Graphitierung nehmen sie den mittleren Platz zwischen Glanzkohlen und Koks ein. Zu dieser Gruppe gehören die Kohlen des Moskauer Beckens sowohl wie die Graphite von Kurejka und Noginsk (an dem Fluß Nishniaya Tunguska, Nebenfluß des Jenisseis).

Zusammenfassung

1. Es wurde eine vergleichende Untersuchung der Graphitierung verschiedener Kohlen ausgeführt.

2. Die Graphitierung wurde als ein thermischer Rekristallisationsprozeß festgestellt und die theoretischen Gründe der Erscheinung wurden besprochen.

3. Als Maß der Rekristallisationstendenz wurde die Konzentration der freien Oberflächenenergie angenommen.

4. Auf Grund theoretischer Erwägungen und experimenteller Ergebnisse wurde die Theorie des Einflusses der Art der dispersen Struktur auf die Graphitierungsfähigkeit der Kohlen entwickelt; den mineralischen Beimischungen ist hingegen eine praktisch nebensächliche Rolle beigemessen worden.

5. Die folgende Klassifikation der dispersen Strukturen verschiedener Kohlen ist vorgeschlagen worden:

flockenartige — Ruß,
dünn-häutchenartige — Holzkohle,
dicht-kristalline — Retortenkohle,
schaumartige — Koks,
kristallschichtige — einige Anthrazite,
stratifere — mit wenig orientierten Kristalliten — die Mehrzahl der Mineralkohlen und der kryptokristallinen Graphite.

6. Die Leichtigkeit der thermischen Rekristallisation der Kohlen ist durch die Dichte ihrer Zusammensetzung und die Art der gegenseitigen Berührung der Graphitkristalliten in ihnen bestimmt.

7. Die Eigenschaften der Graphitierungsprodukte verschiedener Kohlen sind von dem Grade der Orientierung der Kristalliten, die sie bilden, abhängig.

Ein fettes, schuppiges Produkt liefern nur solche Anthrazite, welche eine fast volle Orientierung der Kristalliten in der Fläche der Basis besitzen. Im allgemeinen ist die Fettigkeit des künstlichen Graphits von dem Grade der Entwicklung der Basisflächen abhängig.

Moskau, *Laboratorium für hochdisperse Körper des Instituts für angewandte Mineralogie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1933.

Die Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod

Von S. S. Doôsay und W. V. Bhagwat¹⁾

Die Reaktionen zwischen organischen Salzen und Jod, Brom oder Chlor im Dunkeln sind von DHAR und seinen Mitarbeitern²⁾ untersucht worden; in allen Fällen fanden sie, daß die Reaktion in bezug auf das Salz wie auf das Halogen monomolekular verläuft. Auch bei Versuchen mit wäßrigen Jodlösungen (ohne Zusatz von KJ) verläuft die Reaktion nach der ersten Ordnung. Im Gegensatz zu diesen Feststellungen fanden GHOSH und seine Mitarbeiter³⁾ bei Versuchen mit organischen Säuren und Brom eine Reaktion zweiter Ordnung in bezug auf Brom im Dunkeln, während in Gegenwart von Bromidion die Reaktion monomolekular abläuft. BHAGWAT und DHAR⁴⁾ haben diesen Widerspruch zu erklären versucht durch die Annahme, daß sich bei der Reaktion HJ bilde, welches als Inhibitor wirkt, und daß die Konzentration von HJ mit dem Fortschritt der Reaktion zunimmt. Hierdurch wird die Reaktion allmählich verzögert, so daß Konstanten der zweiten Reaktionsordnung erhalten werden.

Im Hinblick auf diese Widersprüche schien eine abermalige Untersuchung dieser Reaktionen sehr wesentlich zu sein, und wir haben deswegen die Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod nochmals ausführlich untersucht.

Die Reaktion zwischen Natriumformiat und Jod ist nach den Untersuchungen von DHAR⁵⁾ in bezug auf die beiden Reaktions-

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ N. R. DHAR, Journ. chem. Soc. **111** (1917), 707; B. K. MUKERJI u. N. R. DHAR, Journ. phys. Chem. **32** (1928), 1308; A. K. BHATTACHARYA, N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **169** (1928), 381; I. K. VERMA, N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 90; N. R. DHAR, W. V. BHAGWAT, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931).

³⁾ I. C. GHOSH, I. MUKERJI, Journ. Indian chem. Soc. **2** (1925), 165; I. C. GHOSH, K. P. BASU, Ebenda **5** (1928), 343; R. M. PURKAYASTHA, Ebenda **6** (1929), 361, 375, 385; I. C. GHOSH, R. M. PURKAYASTHA, Z. phys. Chem. B **7** (1930), 276, 285.

⁴⁾ W. V. BHAGWAT, N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 383.

⁵⁾ N. R. DHAR, Journ. chem. Soc. **111** (1917), 707.

teilnehmer eine Reaktion erster Ordnung. Wir haben die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen untersucht und auch den Einfluß von Natriumacetat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid festgestellt, wobei wir die folgenden Ergebnisse erhielten.

Reaktionsordnung

Die Bestimmung erfolgte nach dem Verdünnungsverfahren von OSTWALD durch Änderung der Formiatkonzentration, welche stets beträchtlich war. Wenn für die Konzentrationen C_1 und C_2 des Natriumformiats die Geschwindigkeitskoeffizienten K_1 und K_2 gelten, so wird die Reaktionsordnung n in bezug auf diesen Stoff gegeben durch $n = (\log K_2/K_1)/(\log C_2/C_1)$.

Tabelle 1

KJ = 44,664 g/Liter; J_2 = 6,6934 g/Liter; HCOONa = 122 g/Liter. — Je 50 cm³ der Lösungen wurden miteinander vermischt und 10 cm³ des Gemisches titriert

Zeit in Minuten	cm ³ Thiosulfat	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	11	—
17	6,2	0,0146
40,25	2,85	0,0145
54	1,8	0,0144
K_1 (Mittel) = 0,0145		

Die Geschwindigkeitskoeffizienten für andere Formiatkonzentrationen findet man in der folgenden Tabelle:

Tabelle 2

Temperatur = 30°C; 44,664 g KJ/Liter; 6,6934 g J_2 /Liter

g HCOONa/Liter	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$n = \frac{\log K_1/K_2}{\log C_1/C_2}$
(1) 122	(a) 0,0145	(log a : b)/(log 1 : 2)
(2) 97,6	(b) 0,0116	(log c : b)/(log 3 : 2)
(3) 36,6	(c) 0,00436	(log d : c)/(log 4 : 3)
(4) 12,2	(d) 0,00147	(log e : d)/(log 5 : 4)
(5) 6,1	(e) 0,000729	—

Demnach ist die Reaktion direkt proportional der Jodkonzentration und der Formiatkonzentration, so daß also die Gesamtordnung der Reaktion = 2 ist.

Einfluß von Natriumacetat

Natriumformiat wird bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Jod oxydiert nach der Gleichung: $\text{HCOONa} + J_2 = \text{NaJ} + \text{HJ} + \text{CO}_2$.

DHAR¹⁾ hat einen Überschuß von Natriumacetat verwendet, um die Reaktion zu regeln, da das entstehende Wasserstoffion die Reaktion stark verzögert. Wir haben bei der Untersuchung des Einflusses von Natriumacetat gefunden, daß bei hinreichend hoher Formiatkonzentration auch ohne Zusatz von Natriumacetat die Reaktionsgeschwindigkeit regelmäßig ist, und daß das Acetat praktisch keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante ausübt.

Tabelle 3

44,664 g KJ/Liter; 6,6934 g J₂/Liter; 122 g HCOONa/Liter. — 50 cm³ J₂-Lösung mit 50 HCOONa-Lösung gemischt; 10 cm³ des Gemisches titriert. — Temp. = 30° C

1. Natriumacetat = 0			2. Natriumacetat = 6,884 g/ 100 cm ³ Gemisch		
Zeit in Min.	cm ³ Thiosulfat	K ₁	Zeit in Min.	cm ³ Thiosulfat	K ₁
0	11	—	0	13	—
17	6,2	0,0146	22	6,5	0,0146
40,25	2,85	0,0145	35	4,05	0,0144
54	1,8	0,144	55	2,06	0,0146
Mittel: 0,0145			Mittel: 0,0145		

Weitere Ergebnisse in Tabelle 4.

Tabelle 4

g Natriumacetat in 100 cm ³ Gemisch	K ₁ bei 16°	K ₁ bei 21°	K ₁ bei 26°
0	0,001673	0,00364	0,00756
5	0,001670	0,00364	0,00753
10	0,001670	0,00364	0,00753
20	0,001674	0,00364	0,00753

Einfluß von Kaliumjodid

Durch Zusatz von Kaliumjodid wird die fragliche Reaktion verzögert, weil das freie Jod infolge der Bildung von KJ₃ vermindert wird.

Tabelle 5

Temperatur: 21° C

1. 2,2331 g KJ in 100 cm ³ Gemisch			2. 7,2231 g KJ in 100 cm ³ Gemisch		
Zeit in Min.	cm ³ Thiosulfat	K ₁	Zeit in Min.	cm ³ Thiosulfat	K ₁
0	16,6	—	0	16,75	—
25	13,45	0,00365	25	15,7	0,00112
50	10,9	0,00365	50	14,7	0,00113
75	8,8	0,00361	75	13,7	0,00116
Mittel: 0,00364			Mittel: 0,00114		

¹⁾ N. R. DHAR, l. c.

Weitere Ergebnisse in Tabelle 6.

Tabelle 6

g KJ in 100 cm ³ Gemisch	K_1 bei 21°	K_1 bei 26°
2,2331	0,00364	0,007406
7,2331	0,00114	0,002654
12,2331	0,0008261	0,00160
22,2331	0,000320	—

Die Beziehung zwischen der KJ-Menge und den Geschwindigkeitskoeffizienten steht in Tabelle 7.

Tabelle 7

Temp. in °C	1 : Verhältnis von K_1	Verhältnis der KJ-Konzentration	Verhältnis der KJ-Konzentration × Verhältnis von K_1
21	3,28	3,21	1
	4,4	5,3	1,20
	11,4	10,1	0,90
26	2,85	3,2	1,14
	4,62	5,3	1,14

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten nicht proportional mit der Konzentration des Kaliumjodids abnehmen, sondern nach einer kleineren Potenz. Die Verhältnisse von Kaliumjodid sind immer 1,14mal größer als die Verhältnisse der Kehrwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten bei den entsprechenden KJ-Konzentrationen.

Einfluß von Kaliumbromid

Durch Zusatz von Kaliumbromid werden die Geschwindigkeitskoeffizienten nicht beeinflusst.

Tabelle 8

Temp. in C°	g KBr auf 100 cm ³ Gemisch	K_1	Temp. in °C	g KBr auf 100 cm ³ Gemisch	K_1
21	0	0,00408	26	0	0,00778
	5	0,00408		5	0,00773
	10	0,00404		10	0,00774
	20	0,00409		20	0,00775

Einfluß von Kaliumchlorid

Bei der Änderung der KCl-Konzentration haben wir gefunden, daß die Geschwindigkeit mit der Konzentration von KCl wächst.

GHOSH und PURKAYASTHA¹⁾ haben die gleiche Beobachtung für Reaktionen zwischen organischen Hydroxysäuren und Brom gemacht. Unsere Ergebnisse in der Tabelle 9 beziehen sich auf 21°.

Tabelle 9

1. KCl-Zusatz = 0			2. KCl-Zusatz = 8,987 g		
Zeit in Min.	cm ³ Thio-sulfat	K_1	Zeit in Min.	cm ³ Thio-sulfat	K_1
0	15,3	—	0	15,1	—
25	12,4	0,00365	20	12,1	0,00481
40	10,9	0,00368	40	9,6	0,00491
60	9,25	0,00365	60	7,9	0,00470
Mittel: 0,00365			Mittel: 0,00481		

Weitere Ergebnisse für 26° in Tabelle 10.

Tabelle 10

Temp. in °C	g KCl in 100 cm ³ Gemisch	Unterschied in der KCl-Menge	K_1	Unterschied in K_1	Unterschied K_1 / Unterschied KCl
26	0	—	0,00740	—	—
	5	5	0,00813	0,0073	0,000146
	10	10	0,00892	0,00152	0,00152
	20	20	0,01010	0,00270	0,00135

Die Werte in der letzten Spalte zeigen, daß die Zunahme der Geschwindigkeitskoeffizienten proportional der KCl-Konzentration erfolgt.

Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion

Wir haben die Konzentration des Natriumformiats verändert und dann die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 11.

Tabelle 11

g HCOONa/Liter =	100	80	50	30
K_1 bei 16°C	0,00166	0,00130	0,000788	0,000549
K_1 bei 21°C	0,00366	0,00290	0,00183	0,00116
K_1 bei 26°C	0,00753	0,00618	0,00393	0,00225

g HCOONa/Liter	Temp.-Koeff. $K_{21^\circ}/K_{16^\circ}$	Temp.-Koeff. $K_{26^\circ}/K_{21^\circ}$	Temp.-Koeff. $K_{26^\circ}/K_{16^\circ}$
100	2,2	2,05	4,5
80	2,2	2,1	4,7
50	2,3	2,1	4,7
30	2,1	2,07	4,1

¹⁾ I. C. GHOSH u. R. M. PURKAYASTHA, l. c.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Temperaturkoeffizienten zunehmen, wenn die Geschwindigkeitskonstanten kleiner werden. Demnach hängen die Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion von der anfänglichen Geschwindigkeit ab. Wenn diese kleiner ist, so ist die Beschleunigung größer oder der Temperaturkoeffizient ist kleiner, wenn die anfängliche Geschwindigkeit groß ist. Dies ist ganz verständlich, weil die Beschleunigung abhängt von der Zunahme der aktiven Molekeln, und weil der Bruchteil inaktiver Molekeln, welcher jeweils aktiviert wird, nach der Regel von MAXWELL stets derselbe ist. Wenn demnach die Geschwindigkeit klein ist, so ist die Zahl der inaktiven Molekeln groß und demnach die Beschleunigung durch die Temperatur oder der Temperaturkoeffizient groß.

Reaktion mit wäßriger Jodlösung

Tabelle 12

0,206 g J₂/Liter; 4 g HCOONa/Liter. — Je 50 cm³ der Lösungen wurden gemischt und je 10 cm³ titriert. Temperatur: 16°C

Zeit in Minuten	cm ³ Thiosulfat	K ₁
0	20,6	—
30	12,8	0,00689
60	8,6	0,00634
90	4,95	0,00680

Mittel: 0,00667

Die Geschwindigkeitskonstanten bei geänderter Natriumformiatkonzentration sind in Tabelle 13 enthalten.

Tabelle 13

Temperatur: 16°C

g HCOONa/Liter	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	K ₁ , berechnet nach Proportionalität
4,0	0,00667	0,00667
3,2	0,00536	0,00533
2,0	0,00323	0,00333
1,2	0,00212	0,00201

Die Reaktion ist demnach in bezug auf Natriumformiat und in bezug auf Jod monomolekular.

GHOSH und PURKAYASTHA¹⁾ haben aus ihren Versuchen mit Brom und organischen Hydroxysäuren geschlossen, daß die Reaktion in bezug auf Halogen bimolekular ist. Unsere Ergebnisse haben

¹⁾ I. C. GHOSH u. R. M. PURKAYASTHA, l. c.

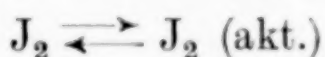
wenigstens für Jod in wäßriger Lösung in Abwesenheit von KJ gezeigt, daß eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Diese Beobachtungen stützen daher die Ansicht von BHAGWAT und DHAR¹⁾, daß die Reaktion in bezug auf Jod in solchen Fällen monomolekular verläuft.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstante für wäßrige Jodlösung bei gleicher Natriumformiatkonzentration außerordentlich zugenommen hat. Sie ist etwa 3000mal größer als die Geschwindigkeitskonstante, wenn 44,6634 g KJ/Liter vorhanden sind.

Besprechung

Die Untersuchungen an der Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod zeigen, daß die Reaktion in bezug auf Jod und auf Natriumformiat monomolekular verläuft. Es wird angenommen, daß Jodmolekeln in aktiver Form an der Reaktion beteiligt sind.

Die Aktivierung und Entaktivierung der Jodmolekeln kann fortlaufend infolge Zusammenstoß mit Molekeln des Lösungsmittels erfolgen, und man kann annehmen, daß die Konzentration der aktiven Jodmolekeln jederzeit der Gesamtzahl der Jodmolekeln proportional ist.



Demnach

$$[J_2, \text{ aktiv}] = K_1[J_2]. \quad (I)$$

Es bedeuten $[J_2]$ und $[J_2, \text{ aktiv}]$ die Konzentrationen der betreffenden Molekelarten.

GHOSH und PURKAYASTHA²⁾ haben gezeigt, daß Wasserstoffion die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Weinsäure und Brom herabsetzt, während Alkali sie vergrößert. Hiernach ist anzunehmen, daß sich das Anion mit den aktiven Brommolekeln verbindet. Demnach muß die Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl der Anionen des Salzes proportional sein.

Es gilt also $HCOONa \rightleftharpoons Na^+ + HCOO^-$ oder

$$[HCOONa] \sim [HCOO^-].$$

Demnach ist die Konzentration des Anions proportional der Konzentration des Natriumformiats:

$$K_2[HCOONa] = [HCOO^-].$$

¹⁾ W. V. BHAGWAT u. N. R. DHAR, l. c.

²⁾ I. C. GHOSH, R. M. PURKAYASTHA, Journ. Indian chem. Soc. **6** (1929), 385.

Die Geschwindigkeit für das Verschwinden des Jods ist gegeben durch:

$$-\frac{d[J_2]}{dt} = K [J_2, \text{akt.}] [\text{HCOO}^-] \quad (\text{II})$$

oder

$$-\frac{d[J_2]}{dt} = K K_1 [J_2] K_2 [\text{HCOONa}] \quad (\text{III})$$

Demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional den Konzentrationen des Jods und des Natriumformiats, wie auch gefunden worden ist.

Im Anschluß an CHRISTIANSEN haben GHOSH und PURKAYASTHA¹⁾ angenommen, daß eine aus exothermer Reaktion (II) stammende heiße Molekel a) eine freie Jodmolekel aktivieren kann, b) entaktiviert werden kann durch Zusammenstoß mit einem Inhibitor oder c) spontan entaktiviert werden kann.

Demnach kommt die Länge der Kette in Frage. Wir nehmen an, daß die Reaktion (a) außerordentlich gering ist im Vergleich mit (b) und (c). Es wird dann die Länge der Kette

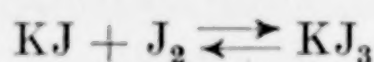
$$L = \frac{K_a [J_2, \text{frei}] + K_b [C_i] + K_c}{K_b [C_i] + K_c} = \frac{K_b [C_i] + K_c}{K_b [C_i] + K_c} = 1$$

denn $K_a (J_2, \text{frei})$ ist sehr klein, wie oben gezeigt wurde, wo $K_a (J_2, \text{frei})$ die Geschwindigkeit der Aktivierung von Jodmolekeln durch Zusammenstoß mit heißen Molekeln bedeutet. $K_b (C_i)$ stellt die Geschwindigkeit der Entaktivierung einer heißen Molekel durch Zusammenstoß mit einem Inhibitor und K_c die spontane Entaktivierung der heißen Molekel dar. Schließlich ergibt sich:

$$-\frac{d[J_2]}{dt} = K [J_2] [\text{HCOONa}] \quad (\text{IV})$$

Der oben angenommene Inhibitor ist der im Versuchswasser enthaltene oder der bei der Reaktion entstehende Sauerstoff. Nach unserer Ansicht ist die Wirkung dieses Sauerstoffs als Inhibitor zweifelhaft.

Es ist jedoch festgestellt worden, daß bei Zusatz von Kaliumjodid die Geschwindigkeit herabgesetzt wird, so daß also KJ als Inhibitor wirkt. Dies kann zurückgeführt werden auf die Konzentrationsabnahme an freiem Jod infolge der Bildung von KJ_3



¹⁾ I. C. GHOSH, R. M. PURKAYASTHA, Z. phys. Chem. B 7 (1930), 276.

oder

$$[J_2] = \frac{K_1[KJ_3]}{[KJ]}$$

Die Konzentration des freien Jods ist demnach umgekehrt proportional der Konzentration an KJ. Dies wird gestützt durch unsere Versuche, weil die Geschwindigkeitskonstante umgekehrt proportional dem KJ-Zusatz ist. Die Wirkung von KJ als Inhibitor durch Bildung von KJ_3 wird auch dadurch bestätigt, daß der Zusatz von KBr die Geschwindigkeit der Reaktion nicht beeinflußt. Bei der Reaktion zwischen Brom und organischen Salzen¹⁾ oder organischen Hydroxysäuren²⁾ wirkt dagegen KBr als Inhibitor. Es ist demnach klar, daß die verzögernde Wirkung von KJ oder KBr auf die Bildung von Komplexen KJ_3 oder KBr_3 zurückzuführen ist, die die Konzentration der reagierenden Molekeln herabsetzt. Durch Zusatz von KCl wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Natriumformiat und Jod proportional der KCl-Konzentration erhöht.

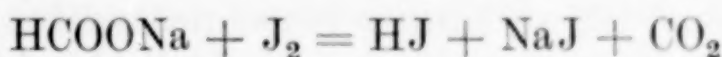
Ähnliche Ergebnisse sind von GHOSH und PURKAYASTHA³⁾ bei der Reaktion zwischen Phenylmilchsäure und Brom erhalten worden; ihre Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 14

Konzentration der KCl, mol.	Differenz an KCl	K_1	Differenz in K_1
0	—	—	—
0,052	0,052	0,0036	—
0,104	0,104	0,00642	0,00282
0,156	0,156	0,00899	0,00539
—	—	0,0118	0,00820

Die Zunahme von K_1 ist der Konzentration an KCl mehr oder weniger proportional. Demnach beschleunigt das Chlorion die Reaktionen mit Brom und mit Jod.

Die Reaktion zwischen Natriumformiat und Jod



wird durch die entstehenden H^+ -Ionen verzögert; um diese zu beseitigen, wird Natriumacetat zugesetzt. Wenn aber die Konzen-

¹⁾ N. R. DHAR u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. 1917, 707; Journ. phys. Chem. 32 (1928), 1308; Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 38; 197 (1931), 18.

²⁾ I. C. GHOSH u. Mitarbeiter, Journ. Indian chem. Soc. 2 (1925), 165; 5 (1928), 343; 6 (1929), 361, 375; Z. phys. Chem. B 7 (1930), 276.

³⁾ I. C. GHOSH u. R. M. PURKAYASTHA, l. c.

tration an Natriumformiat hoch ist, so wird gleichfalls die Entstehung der H-Ionen geregelt, da Natriumformiat das Salz einer schwachen Säure ist. Es ist in diesem Falle, wie die Versuche zeigen, nicht erforderlich, Natriumacetat zuzusetzen.

Der Temperaturkoeffizient zwischen 16 und 26° beträgt 4,5; DHAR¹⁾ erhielt zwischen 26 und 36° ungefähr 4,2.

Die Ursache für die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wurde zuerst von ARRHENIUS²⁾ angegeben, welcher zeigte, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion zurückzuführen ist auf die Existenz aktiver Molekeln, deren Zahl mit der Temperatur zunimmt. Er verknüpfte empirisch die Geschwindigkeitskonstanten bei zwei Temperaturen durch die Beziehung

$$k_{t_2} = k_{t_1} \cdot e^{-A(R(T_1 - T_2)/T_1 T_2)} \quad (1)$$

Unabhängig von der statistischen Mechanik kamen MARCELIN³⁾ und RICE⁴⁾ zu demselben Schluß; sie zeigten, daß

$$d \log K/dt = Q/R T^2, \quad (2)$$

worin Q die Reaktionswärme bedeutet.

Die physikalische Ursache dieser Aktivierung wurde zuerst von PERRIN⁵⁾ und LEWIS⁶⁾ angegeben. Nach ihrer bekannten Strahlungshypothese steht bei jeder Temperatur das reagierende System mit der Temperaturstrahlung im infraroten Gebiet in Beziehung, und die chemischen Reaktionen finden infolge Aufnahme der Strahlung statt. Eine Temperaturänderung ruft daher eine große Beschleunigung hervor. Wenn die Energie der infraroten Strahlung für ein Mol mit E bezeichnet wird, so ist der Temperaturkoeffizient:

$$d \log K/dt = E/R T^2. \quad (3)$$

Nach der Quantentheorie ist:

$$E = N h \nu, \quad (4)$$

worin ν die Frequenz der absorbierten Strahlung bedeutet; wenn demnach E bekannt ist, so kann ν berechnet werden; aus (1) folgt:

$$\log (k_{t_2}/k_{t_1}) = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

¹⁾ N. R. DHAR, l. c.

²⁾ S. ARRHENIUS, Z. phys. Chem. 4 (1889), 226.

³⁾ A. MARCELIN, Compt. rend. 157 (1913), 149.

⁴⁾ F. O. RICE, Brit. Ass. Rep. 1915, 387.

⁵⁾ I. PERRIN, Ann. de Phys. (9) 11 (1919), 5.

⁶⁾ G. N. LEWIS, Journ. chem. Soc. 109 (1916), 796.

Hieraus kann E berechnet werden und dann [aus (3)] die Frequenz der infraroten Strahlung.

In unserem Fall ist der Temperaturkoeffizient zwischen 16 und 26° 4,5, demnach $\lambda = 25500 \text{ \AA}$.

Wenn die Strahlungshypothese zutreffend ist, dann sollte die Reaktion beschleunigt werden durch Wellenlängen, die kürzer sind als 25500 Å. Die Grenze, bis zu welcher die Reaktion stattfinden kann, ist durch diese Wellenlänge gegeben.

Photochemische Reaktionen im Infrarot sind ausführlich von DHAR und seinen Mitarbeitern¹⁾ untersucht worden. Sie haben gefunden, daß Reaktionen mit Jod oder Brom durch Strahlungen von 8000 Å beschleunigt werden können. Neuerdings haben GOPALRAO und DHAR²⁾ gezeigt, daß die Grenze der Wellenlängen, welche man aus dem Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion und aus der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Steigerung der Wellenlänge berechnet, in Übereinstimmung miteinander sind. Wir glauben daher, daß $\lambda = 25500 \text{ \AA}$, berechnet aus dem Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod, die größte Wellenlänge ist, bis zu der photochemische Beschleunigung bei dieser Reaktion stattfinden kann.

Zusammenfassung

1. Die Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod ist bei verschiedenen Temperaturen (16°, 21°, 26°, 30°) untersucht worden. Es wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Reaktion den Konzentrationen des Jods und des Natriumformiats proportional ist. Die Gesamtreaktion verläuft demnach nach der zweiten Ordnung.

2. Zwischen 16 und 26° ist der Temperaturkoeffizient 4,5, zwischen 16 und 21°: 2,1 für 5° Temperatursteigerung.

3. Bei großer Natriumformiatkonzentration ist zur Regelung der Reaktionsgeschwindigkeit ein Zusatz von Natriumacetat nicht erforderlich, da dann das Natriumformiat selbst die Bildung von H⁺-Ionen, welche die Reaktion verzögern, verhindert.

4. Die Wirkung von KJ, KBr und KCl wurde untersucht. KJ verzögert die Reaktion infolge der Bildung von KJ₃, welches die Konzentration des freien Jods vermindert. Dies wird bestätigt dadurch, daß KBr die Reaktion nicht beeinflußt, während es bei Reaktionen mit Brom infolge der Bildung von KBr₃ als Inhibitor

¹⁾ N. R. DHAR u. Mitarbeiter, Journ. Indian chem. Soc. **6** (1929), 451.

²⁾ H. GOPALRAO u. N. R. DHAR, Journ. phys. Chem. **36** (1932), 646.

wirkt. KJ und KBr können demnach nur verzögernd wirken, wenn sie KJ_3 oder KBr_3 bilden. Durch KCl wird die Geschwindigkeit erhöht, und zwar proportional seiner Konzentration. Es wird angenommen, daß Cl' als positiver Katalysator wirkt.

5. Die Reaktion zwischen wäßriger Jodlösung und Natriumformiat wurde untersucht; auch in diesem Falle ist die Geschwindigkeit der Konzentration der beiden Reaktionsteilnehmer proportional. Man fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in wäßrigen J_2 -Lösungen mehrere hundertmal größer ist, als in KJ-haltigen Lösungen (bei gleichen Konzentrationen von Jod und Natriumformiat).

6. An der Reaktion, deren Mechanismus angegeben wird, sind vorwiegend aktive Jodmolekeln beteiligt. Es ergibt sich die folgende Gleichung:

$$-d(\text{J}_2)/dt = K[\text{J}_2][\text{HCOONa}].$$

7. Aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet sich, daß infrarote Strahlung von $\lambda = 25500 \text{ \AA}$ diese Reaktion photochemisch beschleunigen kann.

Agra (Indien), *St. Johns and Agra College, Chemistry Department.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1933.

Die thermodynamische Grundlage der Adsorption von Gasgemischen

Von I. KRITSCHESKY

Die Adsorption von Gasgemischen ist experimentell wenig untersucht worden¹⁾, aber die theoretischen Erläuterungsversuche im Sinne der molekularstatistischen Anschauungen²⁾ sind nicht imstande, selbst dieses dürftige Material genügend zu erklären. Wir halten es deshalb nicht für überflüssig zu zeigen, zu welchen Schlußfolgerungen man kommen kann, wenn man von den grundlegenden thermodynamischen Anschauungen ausgeht.

Es ist nicht schwer, die Adsorptionsisotherme eines Gasgemisches darzustellen, wenn für jeden Komponenten (den Adsorbenten mitbegriffen) die Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials von der Konzentration bekannt ist. Letztere sei durch die Anzahl der Moleküle eines jeden Komponenten $n_1, n_2, n_3 \dots$ gegeben. Der thermodynamische Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Potentialen und den Konzentrationen kann durch die Gleichung von GIBBS-DUHEM ausgedrückt werden.

Der Einfachheit halber untersuchen wir hier den Fall von drei Komponenten, einem Adsorbenten mit zwei Gasen. Es geschieht auch aus dem Grunde, daß sich das vorhandene experimentelle Material auf diesen Fall beschränkt. Die Gleichung von GIBBS-DUHEM hat für Systeme mit drei Komponenten folgende Form:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 = 0 \quad (1)$$

Mit dem Index 1 bezeichnen wir den Adsorbenten, mit den Indizes 2 und 3 die adsorbierten Gase. Selbstverständlich ist unter n_1 nicht die ganze Menge des Adsorbenten zu verstehen, sondern nur seine Oberflächenschicht, die an der Adsorption teilnimmt. Übrigens ist, wie weiter unten ersichtlich wird, für die Schluß-

¹⁾ Bezügliche Literatur bei: MC BAIN, The Sorption of gases and vapours by solids, p. 159—166.

²⁾ HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 218.

folgerungen, welche die einer experimentellen Bestätigung zugänglichen Grundlagen zulassen, n_1 nicht nötig.

Für die Systeme mit drei Komponenten kann man die Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von den Konzentrationen durch sechs Gleichungen ausdrücken¹⁾: drei von diesen Gleichungen bekommt man, wenn man in der Gleichung (1) μ_1 , μ_2 und μ_3 nach n_1 , n_2 und n_3 differenziert; drei weitere, wenn man die gemischten partiellen Differentiale — die, wie bekannt, gleich sind — gleichsetzt.

$$\left. \begin{aligned} n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + n_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial n_1} &= 0 \\ n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} &= 0 \\ n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_3} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} + n_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} &= \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \\ \frac{\partial \mu_1}{\partial n_3} &= \frac{\partial \mu_3}{\partial n_1} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} &= \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Alle Differenzierungen werden unter konstantem Druck und bei konstanter Temperatur durchgeführt.

Das System der Gleichungen (3) zeigt uns, daß das thermodynamische Potential eines adsorbierten Gases sich durch die Adsorption eines anderen Gases ebenso ändert, wie das thermodynamische Potential des zweiten Gases durch die Adsorption des ersten.

Da das thermodynamische Potential einer Komponente mit ihrer Konzentration symbath verläuft, kann man das Gleichungssystem (3) noch anschaulicher wie folgt interpretieren: Wenn die Adsorption des einen Gases die Adsorption des zweiten herabsetzt, dann setzt die Adsorption des zweiten Gases seinerseits die Adsorption des ersten Gases gleichfalls herab (Gesetz der Verdrängung, welches auch aus den molekular-statistischen Anschauungen abgeleitet werden kann); wenn die Adsorption des einen Gases die Adsorption des

¹⁾ Über diese Frage siehe: SCHOTTKY, ULICH, WAGNER, Thermodynamik, S. 220—221.

zweiten erhöht, so muß die Adsorption des zweiten Gases die Adsorption des ersten gleichfalls erhöhen. Letztere Tatsache, welche eine unmittelbare Folge der Gleichung GIBBS-DUHEM ist, widerspricht der verbreiteten (vereinfachten) molekular-statistischen Vorstellung; deshalb wurde die Richtigkeit jener experimentellen Ergebnisse bezweifelt, welche die Erhöhung der Adsorption eines Gases in Gegenwart eines anderen Gases bestätigen¹⁾, und man war geneigt, diese Resultate durch Versuchsfehler zu erklären.²⁾

Die Schlüsse, die man aus den Gleichungen (3) ziehen kann, erlauben eine kritische Beurteilung der vorhandenen experimentellen Ergebnisse. Z. B. wird durch diese Gleichungen klar, daß die von MARKHAM und BENTON für die gleichzeitige Adsorption von CO und CO₂ an Silicagel erhaltenen Resultate (betr. CO₂) nicht richtig sind, da nach diesen Ergebnissen durch Adsorption von CO₂ jene von CO erhöht wird, während gleichzeitig die Adsorption von CO jene von CO₂ herabsetzt.

Im Widerspruch mit der Thermodynamik sind auch die von diesen Autoren vorgeschlagenen Gleichungen für die Adsorption eines Gemisches zweier Gase. Da für ein ideales Gas

$$d\mu = R T d \ln p \quad (4)$$

ist, wo p der Partialdruck des Gases ist, so bekommt man auf Grund von (3)

$$\frac{\partial \ln p_2}{\partial n_3} = \frac{\partial \ln p_3}{\partial n_2} \quad (5)$$

Aus den Gleichungen (6) und (7) von MARKHAM und BENTON folgt, daß die Gleichung (5) nicht gelten soll.

Betrachtet man die Folgerungen aus den Gleichungen, die aus der Adsorptionstheorie von LANGMUIR abgeleitet sind, so erkennt man leicht, daß der Widerspruch mit der Thermodynamik daher kommt, daß MARKHAM und BENTON in Übereinstimmung mit ihren Versuchen für die maximale Adsorption verschiedene Werte angenommen haben. Die Gleichung von HÜCKEL, in welcher der Grenzwert der Adsorption für verschiedene Gase ein und derselbe ist, stimmt mit dem Gleichungssystem (3) überein, ist aber begrenzter

¹⁾ BERGTER, Ann. Phys. (4) **37** (1912), 506; RICHARDSON and WOODHOUSE, Journ. Am. Chem. Soc. **45** (1923), 2647; GRIFFIN, Journ. Am. Chem. Soc. **49** (1927), 2137; MARKHAM and BENTON, Journ. Am. Chem. Soc. **53** (1931), 497.

²⁾ Betr. diese Frage vgl. z. B. FREUNDLICH-BIKERMANN, Kapillarchemie, 1930, S. 205.

als letzteres, da sie eine unbedingte Verdrängung des einen Gases durch Adsorption eines anderen voraussetzt, insbesondere, wenn der partielle Druck des ersten Gases im Vergleich zum partialen Druck des zweiten Gases klein ist.

Für letzteren Fall sind die vorhandenen experimentellen Angaben mit der Gleichung von HÜCKEL in Widerspruch, weil bei kleinem partialen Druck des einen Gases, häufig eine gegenseitige Erhöhung der Adsorption beobachtet werden kann.

Wir müssen noch folgendes bemerken. Da für poröse Adsorbenten die Grenzwerte der Adsorption in der Isotherme von LANGMUIR von der Natur des Gases abhängig sind, so ist es sicher, daß für diese Adsorbenten die Gleichung von HÜCKEL die Isothermen der gleichzeitigen Adsorption von Gasen nicht richtig wiedergibt.

Wir wollen nun unsere Überlegungen weiter fortsetzen. Die sechs Gleichungen (2) und (3) enthalten neun Differentiale der thermodynamischen Potentiale nach der Molzahl der einzelnen Komponenten.

Darum müssen für die Auflösung dieser Gleichungen drei Ableitungen bekannt sein, z. B. experimentell bestimmt werden. Als solche wählen wir folgende drei:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}, \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \text{ und } \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3}.$$

Auf Grund des auf S. 254 Gesagten über die Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials von der Konzentration, haben alle drei Ableitungen einen positiven Wert.

Die Lösung der Gleichungen (2) und (3) bereitet keine Schwierigkeit, und wir erhalten:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} = \frac{n_3^2}{2 n_1 n_2} \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} - \frac{n_1}{2 n_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - \frac{n_2}{2 n_1} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_3} = \frac{\partial \mu_3}{\partial n_1} = \frac{n_2^2}{2 n_1 n_3} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} - \frac{n_1}{2 n_3} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - \frac{n_3}{2 n_1} \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} = \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} = \frac{n_1^2}{2 n_2 n_3} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - \frac{n_2}{2 n_3} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} - \frac{n_3}{2 n_2} \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \quad (8)$$

Praktisch ist die Gleichung (8) die interessanteste. Da $\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}$, $\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}$ und $\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3}$, wie bereits gesagt, immer positiv sind, so kann die rechte Seite der Gleichung (8) sowohl positiv (Gesetz der Verdrängung) als auch negativ sein (gegenseitige Erhöhung der Adsorption). Wir

müssen noch einmal betonen, daß das auf molekular-statistischen Anschauungen aufgebaute Verdrängungsgesetz das ganze Gebiet der gleichzeitigen Adsorption zweier Gase nicht erfassen kann.

Wenn n_1, n_2, n_3 von der gleichen Größenordnung sind, so sind die thermodynamischen Voraussagen über die Isothermen der gleichzeitigen Adsorption bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials von der Konzentration ausgeschlossen.

Weitere thermodynamische Folgerungen kann man bloß für einige Grenzfälle machen.

Ist n_3 im Vergleich zu n_1 und n_2 klein, so hat man, wie bekannt

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} = \frac{R T}{n_3} \quad .^1) \quad (9)$$

Wenn n_3 sehr klein (unendlich klein) ist, so kann man in den zwei ersten Gleichungen des Systems (2) die letzten Glieder vernachlässigen.

$$\left. \begin{aligned} n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} &= 0 \\ n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_1} \text{ und } \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} \right)$ haben natürlich für $n_3 \rightarrow 0$ eine Bedeutung.)

Daraus bekommt man leicht

$$\lim_{n_3 \rightarrow 0} \left[n_1^2 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - n_2^2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right] = 0. \quad (11)$$

Die Gleichung (8) schreiben wir zwecks weiterer Folgerungen in einer anderen Form und setzen aus Gleichung (9) den Wert für $\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3}$ ein.

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} = \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} = \frac{1}{2n_2} \left[\frac{n_1^2 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - n_2^2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}}{n_3} \right] - \frac{R T}{2n_2}. \quad (12)$$

Wenn $n_3 = 0$, geht der Zähler [entsprechend der Gleichung (11)] und der Nenner des Ausdruckes in eckigen Klammern in Null über.

Zwecks Aufhebung der Unbestimmtheit wenden wir die bekannte Regel von L'HOSPITAL an:

$$\lim_{n_3 \rightarrow 0} \left[\frac{n_1^2 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - n_2^2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}}{n_3} \right] = \frac{n_1^2 \frac{\partial}{\partial n_3} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - n_2^2 \frac{\partial}{\partial n_3} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}}{1}. \quad (13)$$

¹⁾ SCHOTTKY, l. c., S. 415.

Wenn n_3 sehr klein ist, so kann es vorkommen, daß $\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}$ und $\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}$ praktisch unabhängig von n_3 sind.¹⁾ Dann ist die richtige Bedeutung der Unbestimmtheit bei $n_3 = 0$ gleichfalls gleich Null und

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} = \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} = -\frac{RT}{2n_2}, \quad (14)$$

oder in Worten: wenn n_3 klein (unendlich klein) ist im Vergleich zu n_1 und n_2 , und wenn bei einem sich der Null nähernden n_3 $\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}$ und $\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}$ von n_3 unabhängig sind, so vergrößert sich durch die Adsorption des einen Gases auch die Adsorption des anderen und umgekehrt.

Die oben bereits erwähnten Versuche von MARKHAM und BENTON zeigen klar, daß bei einer gleichzeitigen Adsorption von O_2 und CO_2 an Silicagel, im Falle die Menge des adsorbierten O_2 klein ist im Vergleich zur adsorbierten CO_2 -Menge, beide Gase in größerer Menge adsorbiert werden, als jedes Gas bei demselben Partialdruck allein adsorbiert würde. Dieselbe Erscheinung beobachteten diese Autoren (mit einem Fehler für CO_2) auch für die Adsorption eines CO - CO_2 -Gemisches, wenn die CO -Adsorption klein war. Wir wollen hier zeigen, daß die Gleichung (14) nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit den Werten von MARKHAM und BENTON gut übereinstimmt.

Betrachten wir zuerst μ_3 als eine Funktion von n_2 mit unveränderlichem n_1 und n_3 . Aus der Gleichung (14) haben wir

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} = -\frac{RT}{2n_2}. \quad (15)$$

Die Integration (mit unveränderlichem n_1 und n_3) gibt

$$\mu_3'' - \mu_3' = \frac{RT}{2} \ln \frac{n_2'}{n_2''}. \quad (16)$$

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß wir es mit idealen Gasen zu tun haben. Dann bekommen wir durch Integration von (4)

$$\mu_3'' - \mu_3' = RT \ln \frac{p_3''}{p_3'}. \quad (17)$$

Durch Einsetzen von (16) in (17) bekommen wir

$$\frac{p_3''}{p_3'} = \left(\frac{n_2'}{n_2''} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

¹⁾ SCHÖTTKY, l. c., S. 416.

Da wir die Integrierung mit unveränderlichem n_3 durchgeführt haben, so wird n_3' , welches bei n_2' dem p_3' entsprach, nun auch dem p_3'' entsprechen, aber bereits bei n_2'' .

Wenn wir bei unveränderlichem $n_2''-p_3''$ in p_3 verändern, so verändert sich auch n_3' in n_3 . Da für kleine n_3 -Werte dieses mit p_3 durch das Gesetz von HENRY verbunden ist, so kann man Folgendes schreiben:

$$n_3 : n_3' = p_3 : p_3' \left(\frac{n_2'}{n_2''} \right)^{1/2} \quad (18a)$$

woraus

$$n_3 = \frac{n_3' p_3}{p_3'} \left(\frac{n_2''}{n_2'} \right)^{1/2} \quad (19)$$

folgt.

Die Gleichung (19) kann man noch in folgender Form schreiben:

$$\frac{n_3}{p_3 n_2^{1/2}} = \text{const.} \quad (19a)$$

MARKHAM und BENTON haben gefunden, daß von Silicagel bei einem Partialdruck des Sauerstoffes von 182,5 mm Hg (p_3') bei 100° C, 1,81 cm³ O₂ (n_3') und 65,14 cm³ CO₂ (n_2') adsorbiert wurden.

Aus der von uns abgeleiteten Gleichung (19) kann man leicht ausrechnen, daß bei einem Sauerstoffpartialdruck von 199,0 mm Hg (p_3) in Gegenwart von 63,89 cm³ CO₂ (n_2''), 1,96 cm³ O₂ (n_3) adsorbiert werden müssen. MARKHAM und BENTON haben in diesem Falle gefunden, daß 1,78 cm³ O₂ adsorbiert werden. Die Übereinstimmung ist genügend gut, insbesondere wenn man in Betracht zieht, daß sich aus den Gleichungen von MARKHAM und BENTON (über diese wurde oben bereits gesprochen) 1,21 cm³ O₂ ergeben. Ein anderes Beispiel, welches die Richtigkeit der Gleichung (19) bestätigt, ist der Fall der gleichzeitigen Adsorption von CO und CO₂. MARKHAM und BENTON haben gefunden $p_{3\text{CO}}' = 211,6$ mm Hg; $n_3' = 2,98$ cm³ CO; $n_2' = 61,51$ cm³ CO₂. Bei $p_{3\text{CO}} = 259,5$ mm Hg und $n_2'' = 57,30$ cm³ CO₂ finden wir aus Gleichung (19) $n_3 = 3,53$ cm³, statt der experimentell von MARKHAM und BENTON gefundenen 3,21 cm³ und den von ihnen berechneten 2,38 cm³. Wegen Mangel an verlässlichen experimentellen Zahlen müssen wir uns leider auf diese zwei Beispiele beschränken.

Untersuchen wir nun die Änderung von μ_2 nach n_3 bei unveränderlichem n_1 und n_2 . Aus der Gleichung (14) haben wir

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} = - \frac{RT}{2 n_2} \quad (20)$$

Durch Integration (bei konstantem n_1 und n_2) von $n_3 = 0$ bis n_3 und entsprechender Umgestaltung bekommen wir

$$\ln \frac{p_2'}{p_2} = - \frac{n_3}{2 n_2} \quad (21)$$

oder in einer anderen Form:

$$\ln p_2 + \frac{n_3}{2 n_2} = \text{const.} \quad (21a)$$

Nehmen wir an (es ist durch Versuche bestätigt worden), daß p_2 und n_2 miteinander durch die Gleichung von LANGMUIR verbunden sind.

$$n_2 = \frac{n_2^0 a p}{1 + a p}, \quad (22)$$

wo n_2^0 — der Grenzwert der Adsorption ist.

Wenn wir p aus (22) in (21) einsetzen, bekommen wir

$$\ln p_2' = \ln \frac{n_2}{a(n_2^0 - n_2)} - \frac{n_3}{2 n_2}. \quad (23)$$

Diese Gleichung ermöglicht es auszurechnen, wie sich der Druck eines adsorbierten Gases ändert, wenn eine kleine Menge eines zweiten Gases adsorbiert wird. Wir prüften die Gleichung (23) für den Fall der gleichzeitigen Adsorption von O_2 und CO_2 an Silicagel bei $100^\circ C$ (Tabelle 1).

Tabelle 1
 O_2 — CO_2 -Gemisch bei $100^\circ C$

O_2 cm^3	CO_2 cm^3	P_{CO_2} mm Hg gefunden	P_{CO_2} mm Hg berechnet
1,81	65,14	577,5	571,8
1,78	63,89	561,0	558,8

$$n_2^0 = 426,4 \text{ cm}^3; a = 0,000311 \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$$

Obzwar die Voraussetzungen, auf welche die Folgerungen aus Gleichung (14) gegründet waren, wie ersichtlich, durch die Versuche bestätigt werden, kann man dennoch der Gleichung (14) natürlich keine universelle Gültigkeit beimessen. Wir haben darüber noch nicht gesprochen, aber es ist klar, daß sich die Gleichung nicht auf den Fall der Adsorption eines Gasgemisches beschränkt, sondern auf beliebige dreikomponentige Systeme anwendbar ist, z. B. auf die wäßrige Lösung zweier Stoffe.

Wenn die Voraussetzungen, die uns zu Gleichung (14) geführt haben (wir erinnern, es ist die Unabhängigkeit der $\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}$ und $\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}$ von n_3 , wenn n_3 sehr klein ist), immer gültig wären, so müßte z. B. durch Hinzufügen einer kleinen Menge eines Stoffes zur gesättigten Lösung eines anderen Stoffes die Löslichkeit des letzteren erhöht werden, was, wie bekannt, bei weitem nicht immer zutrifft.

Da wir einmal die Frage der Dreikomponentensysteme im allgemeinen berührt haben, so erlauben wir uns eine kleine Abweichung von unserem Hauptthema. Gleichung (14), sofern sie anwendbar ist, gestattet die Löslichkeit eines schwer löslichen Stoffes in Gegenwart eines anderen Stoffes zu berechnen. Wenn die Lösung mit dem Komponenten „3“ gesättigt ist, so ist

$$d\mu_3 = \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} dn_2 + \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} dn_3 = 0 \quad (n_1 = \text{const})$$

woraus nach Gleichungen (9) und (14) folgt

$$dn_3/dn_2 = n_3/2n_2.$$

Durch Integration bekommt man

$$n_3'/n_3 = (n_2'/n_2)^{1/2},$$

d. h. die Löslichkeit des Stoffes „3“ wächst proportional mit der Quadratwurzel der Konzentration des Stoffes „2“. Dieses Ergebnis wird z. B. durch die Löslichkeit des AgCl in der wäßrigen Lösung einer Reihe von Elektrolyten bestätigt.¹⁾

Kehren wir nun zur Frage der Adsorption zurück. Wir müssen als allgemeinen Fall annehmen, daß die Unbestimmtheit als Grenze einen von Null verschiedenen Wert hat, welcher von n_1 und n_2 abhängt.

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} = RT \left[\frac{f(n_1, n_2)}{2n_2} - \frac{1}{2n_2} \right]. \quad (24)$$

In bezug auf die Funktion $f(n_1, n_2)$ kann die Thermodynamik nichts sagen. Wir haben nur das Recht zu bestätigen, daß $f(n_1, n_2)$ sowohl einen positiven, als auch einen negativen Wert haben kann. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß, wenn n_2 wächst, $f(n_1, n_2)$ das Vorzeichen ändert, z. B. sie ist für kleine n_2 -Werte negativ und für große positiv.²⁾ Das ist alles, was man über $f(n_1, n_2)$ sagen kann.

¹⁾ NEUMANN, Journ. Am. Chem. Soc. 54 (1932), 2195.

²⁾ Vgl. GRIFFIN, l. c., der fand, daß bei einem kleinen Wasserstoffdruck seine Adsorption durch CO erhöht, aber bei höheren Drucken vermindert wird.

Wenn n_2 und n_3 beide klein sind im Vergleich zu n_1 , dann kann man annehmen, daß $\frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} = \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} = 0$ ist. In diesem Falle wird jedes Gas aus einem Gemisch ebenso adsorbiert, als ob es mit demselben partialen Druck allein zugegen wäre. Da für kleine n_2 und n_3 für beide Gase das Gesetz von HENRY gültig ist, so kann man noch sagen, daß jedes Gas proportional seinem partialen Druck adsorbiert wird. Für diesen Grenzfall der kleinen n_2 - und n_3 -Werte findet der Umstand, daß ein Gas, welches in reinem Zustand besser adsorbiert wird, auch aus einem Gasgemische bevorzugt adsorbiert wird, seine thermodynamische Begründung.

In der Praxis der heterogenen Katalyse kommt es häufig vor, daß die Adsorption des einen an der Reaktion beteiligten Gases diejenige der übrigen bedeutend übertrifft. In solchen Fällen kann die von uns thermodynamisch begründete Möglichkeit einer gegenseitigen Erhöhung der Adsorption sich für die Erklärung einer Reihe von Gasreaktionen nützlich erweisen. So hat z. B. BURK gefunden¹⁾, daß, obzwar der Ammoniakzerfall auf Molybdän durch Stickstoff stark vergrößert wird, dennoch im Falle der Sättigung der Adsorptionsschicht mit Stickstoff die Reaktionsgeschwindigkeit sich nicht Null nähert. Zur Erklärung dieser Erscheinung genügt es anzunehmen, daß die Erhöhung der Stickstoffadsorption, auch die Adsorption des Ammoniaks erhöht [z. B. entsprechend der Gleichung (19)], wodurch die durch die Bedeckung der Molybdänoberfläche mit Stickstoff hervorgerufene Reaktionsvergrößerung kompensiert wird. So wird die Annahme überflüssig, daß die adsorbierende Stickstoffschicht selbst in einem gewissen Grade katalytisch aktiv sei. Der Mangel an experimentellen Werten für die Isotherme der gleichzeitigen Adsorption verschiedener Gase macht leider die Durchführung mengenmäßiger Berechnungen unmöglich.

¹⁾ BURK, Proc. Nat. Acad. Sci. 13 (1927), 67.

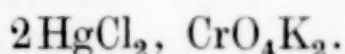
Moskau, Stickstoff-Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1933.

Über die Konstitution der Strömholm'schen Doppelsalze $2\text{MeCl}, \text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von G. SPACU und C. G. MACAROVICI

Unter den Verbindungen, die das Mercurichlorid mit Chromaten und Alkalibichromaten bildet, ist in der Literatur auch das folgende Doppelsalz erwähnt:



Diese Verbindung wurde von DARBY¹⁾ erhalten, und zwar durch Einengung eines Gemisches der entsprechenden äquimolekularen Lösungen oder eines Gemisches einer Lösung im Verhältnis von 2 Molekülen CrO_4K_2 zu 1 Molekül HgCl_2 , welcher soviel Salzsäure zugegeben wurde, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder löste.

Später erhielt G. WIROUBOFF²⁾ die gleiche Verbindung, indem er zu dem Gemisch der warmen Lösungen der Komponenten Salzsäure zusetzte, bis sich der aus basischem Chromat gebildete Niederschlag auflöste. Auf diese Weise erhielt er nach dem Erkalten kleine, orangerote Kristalle, welche sich in warmem Wasser leichter als in kaltem auflösen.

Bei Wiederholung der Herstellung dieser genannten Verbindung erwähnten F. W. CLARKE und D. STERN³⁾, daß ihre Darstellung möglich sei, aber daß die spätere Reinigung derselben Schwierigkeiten bereitet.

Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so beschäftigen sich R. ABEGG und G. BODLÄNDER⁴⁾ zufällig damit in einem speziellen Kapitel über „Elektroaffinität und Komplexbildung“ ihrer allgemeinen theoretischen Arbeit „Die Elektroaffinität, ein neues

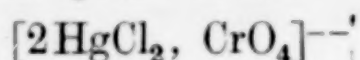
¹⁾ DARBY, Ann. Phys. **65** (1848), 204; GMELIN-KRAUTS V, II, 1134.

²⁾ G. WIROUBOFF, Bull. Soc. franç. miner. **3** (1880), 147; GMELIN-KRAUTS, I. c.

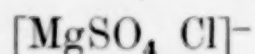
³⁾ F. W. CLARKE u. D. STERN, Ann. Chem. J. **3** (1881), 352; GMELIN-KRAUTS, I. c.

⁴⁾ R. ABEGG u. G. BODLÄNDER, Z. anorg. Chem. **20** (1899), 479.

Prinzip der Chemischen Systematik“. Sie vermuten, daß in dem obigen Doppelsalze das komplexe Anion

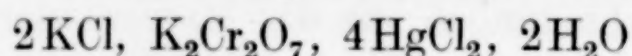


sich befindet, ähnlich dem Kainit, welcher das einwertige Anion



enthält, ohne aber diese Meinung durch Beweise zu stützen.

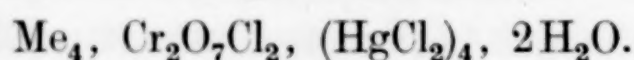
Im Jahre 1912 stellte D. STRÖMHOLM¹⁾ DARBY's Salz wieder her und fand durch Analyse, daß seine Zusammensetzung eine ganz andere sei. Seiner Untersuchung nach würde es der Formel



entsprechen.

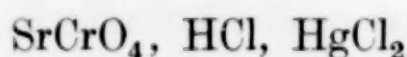
Bei dieser Gelegenheit zeigt derselbe Verfasser, daß dieses Doppelsalz ein sehr großes Existenzgebiet besitzt und mit der größten Leichtigkeit erhalten werden kann, wenn man die betreffenden Komponenten beinahe in jedem Verhältnisse vermischt, sei es, daß man von CrO_4K_2 und HgCl_2 ausgeht und nachher HCl dazugibt, oder daß man KCl , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ und HgCl_2 in neutraler oder schwach saurer Lösung vermischt.

Nach dieser Feststellung stellte STRÖMHOLM auch die betreffenden Ammonium- und Rubidiums Salze dar mit derselben allgemeinen Zusammensetzung wie das obige Kaliumsalz:

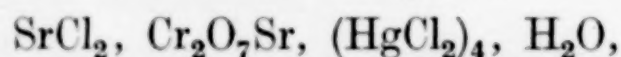


Das betreffende Natriumsalz konnte er nicht erhalten.

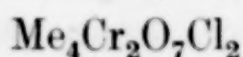
In derselben Arbeit erwähnt STRÖMHOLM weiter, daß ein ähnliches Strontiumsalz von IMBERT und BELUGOU²⁾ hergestellt wurde, dem die Verfasser die Formel



gaben, dem aber nach STRÖMHOLM folgende Formel zukommt:



um es mit den von ihm erlangten Ergebnissen bei den anderen erhaltenen Doppelsalzen in Übereinstimmung zu bringen. Was die Konstitution aller dieser Doppelsalze betrifft, so sollte man sie nach STRÖMHOLM³⁾ am besten als Additionsverbindung des Mercurichlorids an einem chlorhaltigen Komplex mit der allgemeinen Formel:



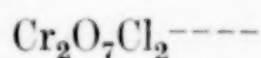
¹⁾ D. STRÖMHOLM, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 280.

²⁾ IMBERT u. BELUGOU, Bull. Soc. chim. Paris (3), **17** (1897), 471.

³⁾ D. STRÖMHOLM, Z. anorg. Chem. **80** (1913), 155.

betrachten, da doch die Chromate durch die Wirkung der Salzsäure in Bichromate übergehen.

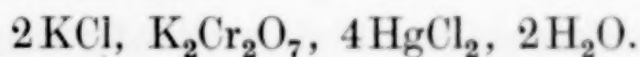
Diese Grundkörper, die in der Lösung in gewissen Konzentrationen vorhanden wären, würden durch die Wirkung der Salzsäure auf die neutralen Chromate entstehen. Weiterhin vermutet STRÖMHOLM, daß das positive Radikal wahrscheinlich nur aus dem monovalenten Metall besteht, alles übrige ist zum negativen Radikal zu führen. In diesem ist wohl als Kern das Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ (oder vielleicht HCrO_4) anzunehmen, welches durch Hinzuaddierung von Cl-Ionen an noch unbesetzte Koordinationsplätze, kompliziertere Ionen wie das vierwertige Ion



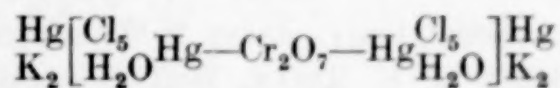
oder das sechswertige $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ bildet, von welchem zwar nicht einfache Salze, dagegen die Additionsprodukte mit Quecksilberhaloiden dargestellt sind.

Die oben erwähnten Vermutungen, welche fast wörtlich nach dem Verfasser wiedergegeben sind, wurden von ihm wie auch die Art der Bindung der Mercurichloridmoleküle nicht bewiesen. Er glaubt ferner, daß diese Moleküle auch an die Sauerstoffatome des Anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ gebunden sein können, und er setzt hinzu, daß einige dieser addierten Mercurichloridmoleküle nicht immer auf ein und dieselbe Weise gebunden sind.

Mit dem Wunsche, die Konstitution dieser Doppelsalze aufzuklären, haben auch wir die Synthese von STRÖMHOLM's Kaliumsalz wiederholt und durch die Analyse erwiesen, daß es die von diesem Verfasser angegebene Zusammensetzung wirklich besitzt:



Da dieses Doppelsalz mit der größten Leichtigkeit auch unter den verschiedensten Bedingungen hergestellt werden kann, hat G. SPACU von Anfang an vermutet, daß es eine wohldefinierte Komplexverbindung sein muß, welcher mit größter Wahrscheinlichkeit folgende Formel zugeschrieben werden kann:

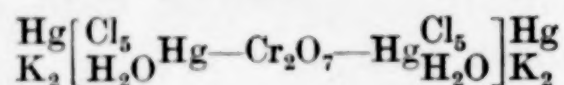


Da sich jedoch diese Verbindung in Wasser sehr leicht zersetzt, so war es augenscheinlich, daß, um mit dieser eine Reihe von Reaktionen vornehmen zu können und so ihre Zusammensetzung zu ermitteln, vor allem ein dissoziantes Medium vermieden werden muß.

Diese Reaktionen müssen also in indifferenten Medien vorgenommen werden, damit die ursprüngliche Konfiguration des Doppelsalzes gar nicht entstellt werden kann.

Zu diesem Zwecke haben wir die schon im Jahre 1914 von G. SPACU¹⁾ gefundene Methode auch hier angewendet, mit welcher dieser die Komplexität einer großen Reihe von Salzen aus der Klasse der Doppelhalogenide und Doppelsulfate bewiesen hat, indem er zugleich den Beweis dafür erbrachte, daß selbige in festem Zustande wirkliche mehr oder weniger stabile Komplexverbindungen sind und dadurch eine Variation in ihrer Stabilität zeigen. Diese Methode ermöglicht, daß man die Doppelsalze durch direkte Anlagerung in Doppelammine überführen kann, indem man die betreffenden Doppelsalze in sehr feinem festen Zustande mit verschiedenen wasserfreien organischen Basen behandelt; und zwar werden diese entweder allein direkt benutzt oder mit Benzin oder einem anderen entsprechenden indifferenten Lösungsmittel verdünnt angewandt. Für diesen speziellen Fall hat sich das Benzin als das entsprechendste Verdünnungsmittel erwiesen; andere wie Methylalkohol, Äthylalkohol und Azeton bewirken eine Zersetzung des ursprünglichen Doppelsalzes.

Wenn unsere Voraussetzung betreffs der Konfiguration des Doppelsalzes richtig ist, und zwar:

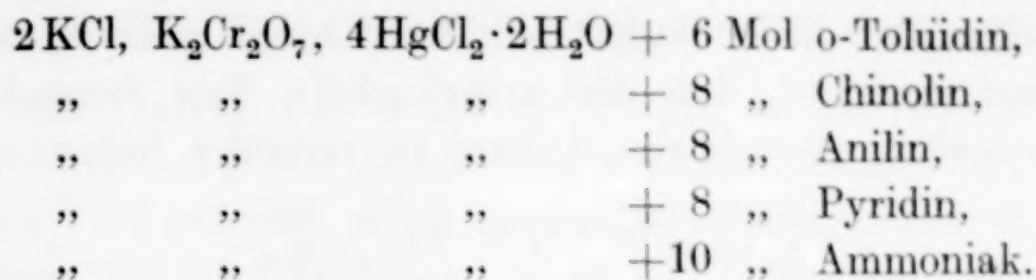


so müßten die zwei außerhalb des Komplexes befindlichen Quecksilberatome Moleküle, von organischen Basen addieren und dadurch verschiedene Doppelammine bilden.

In der Tat, indem wir verschiedene Basen wie o-Toluidin, Chinolin, Anilin, Pyridin sowie gasförmiges Ammoniak unter bestimmten, im experimentellen Teil weitläufig angegebenen Bedingungen auf das Salz einwirken ließen, ist es uns gelungen, eine Reihe von Doppelamminen darzustellen, welche 6—10 Basenmoleküle enthalten.

Die auf diese Weise erhaltenen Doppelammine entsprechen folgenden Typen:

¹⁾ G. SPACU, Ann. scient. Univ. Jassy 9, 135, 346; Chem. Zbl. 1915, II, 349; 1916, I, 403; G. SPACU u. R. RIPAN, Bull. Soc. Science Cluj 1, 473—496, 542—566; Chem. Zbl. 1923, I, 674; 1923, III, 601; G. SPACU u. L. CATON, Bull. Soc. Science Cluj 2, 29—51, 306—331, 332—354; Chem. Zbl. 1924, I, 1650; 1925, II, 2435; G. SPACU u. C. CREANGA, Bull. Soc. Science Cluj 2, 244—279; 3, 160—170; Chem. Zbl. 1925, II, 2434; 1927, II, 2170; G. SPACU u. O. VOICU, Bull. Soc. Science Cluj 3, 321—352; Chem. Zbl. 1927, II, 2170.



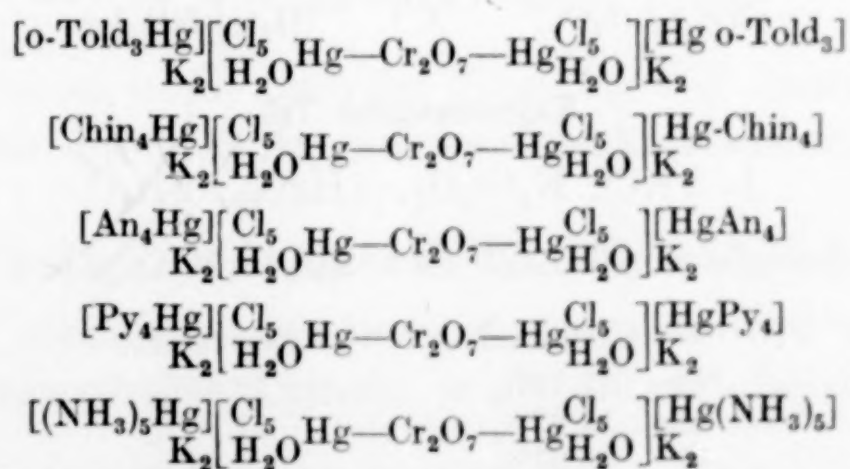
Alle diese Doppelammine sind vollkommen einheitliche Stoffe, unlöslich in den Medien, in denen sie hergestellt wurden, von schwefelgelber, wenig voneinander verschiedener Farbe, während das ursprüngliche Doppelsalz von orangeroter Farbe ist. Sie werden durch Wasser zersetzt und lösen sich mit Zersetzung in verdünnten Säuren.

Was die Analyse dieser Doppelammine anbelangt, so entsprechen die Resultate vollkommen der oben angegebenen Zusammensetzung.

Der Umstand, daß die bei der Synthese angewandten Medien keines der Elemente des ursprünglichen Doppelsalzes enthalten, beweist, daß das ursprüngliche Doppelsalz beim Übergang in diesen betreffenden Doppelamminen durch die Einwirkung der Basen keine Zersetzung erlitten hat.

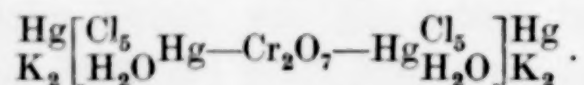
In allen Fällen aber, wenn unter denselben Bedingungen der Einfluß anderer organischen Basen in ihren Verdünnungsmitteln eine Zersetzung des ursprünglichen Doppelsalzes verursachte, fanden wir immer in der benutzten benzinischen oder anderen Lösung einen Teil der einfachen entsprechenden Quecksilberammine: $[\text{Hg-Base}_x]\text{Cl}_2$ aufgelöst, dagegen bestand der feste gebildete Körper immer aus 2 verschiedenartig gefärbten Produkten, wie die mikroskopische Untersuchung anzeigte.

Die auf obige Weise hergestellten Doppelammine müssen unbedingt folgende Struktur besitzen:



o-Told = o-Toluidin An = Anilin.
 Chin = Chinolin Py = Pyridin

Die Struktur dieser Doppelammine ist somit leicht zu erklären, wenn man annimmt, daß das ursprüngliche Salz folgende Konstitution besitzt, die wir von Anfang an vermutet haben:

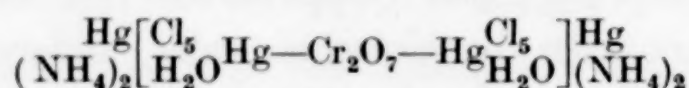


Daran ist also ersichtlich, daß die Quecksilberatome in verschiedener Weise gebunden sind (was auch STRÖMHOLM in seiner Arbeit vorausgesehen hat), und damit besteht der positive Teil des Moleküls außer den vier Kaliumatomen auch noch aus zwei Quecksilberatomen. Die zwei anderen Quecksilberatome, welche das Doppelsalz noch enthält, bilden zwei Komplexkerne, untereinander gebunden durch den Säurerest Cr_2O_7 , welcher der zentrale Teil des Moleküls ist. Diese letztere Tatsache entspricht auch der Vermutung STRÖMHOLMS.

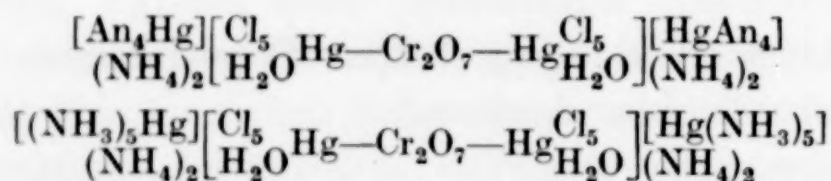
Alle Chloratome und die zwei Wassermoleküle sind koordinativ an die zwei Kernquecksilberatome gebunden.

Somit erklärt die Bildung dieser von uns hergestellten Doppelammine die Konfiguration des ursprünglichen Doppelsalzes, von dem wir ausgegangen sind, vollkommen. Und somit ist die über diese Verbindung von uns aufgestellte Strukturhypothese bestätigt.

Dasselbe kann auch über die Konstitution des ammoniumhaltigen Doppelsalzes gesagt werden, welche folgende sein muß:



Wir haben bis heute von diesem Salz unter denselben Bedingungen zwei Doppelammine mit Anilin und mit Ammoniak dargestellt, denen folgende Formeln zukommen:



Experimenteller Teil

1. 2KCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$

Das Doppelsalz wurde nach STRÖMHOLM's Angaben hergestellt.¹⁾

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	22,72%	22,65%
Hg	51,22%	51,26%
Cr	6,97%	6,64%

¹⁾ D. STRÖMHOLM, Z. anorg. Chem. 75 (1912), 280.

2. 2KCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 , $2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$

In die Lösung von 4 cm^3 o-Toluidin in $60\text{--}80\text{ cm}^3$ Benzin ($50\text{--}80^\circ$) wurde 1 g fein gepulvertes STRÖMHOLM'sches Salz gegeben und alles $1\text{--}2$ Stunden stark mechanisch durchgeschüttelt. Innerhalb dieser Zeit wird der ganze Inhalt des Erlenmeyers einmal oder zweimal in einen Mörser gegossen, gut verrieben und alles wieder nachher in einen anderen, reinen trockenen Erlenmeyerkolben gebracht und weiter fest durchgeschüttelt.

Während der stattfindenden Reaktion wächst das Volum des beigefügten Doppelsalzes sehr an. Nun läßt man den zugestopften Erlenmeyerkolben mit seinem Inhalte $24\text{--}48$ Stunden stehen und filtriert nachher an der Saugpumpe das gebildete Produkt, wäscht mit Benzin und trocknet im Vakuum.

Das so erhaltene Doppelammin besteht aus fadenförmigen seidigen Kristallen von blaßgelber Farbe, welche sich durch Wasser zersetzt unter Bildung eines weißen Quecksilbersalzes, welches sich absondert. In verdünnten Säuren löst es sich unter Zersetzung vollkommen auf wie alle anderen folgenden Doppelammine.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	16,17; 16,10%	16,06%
Hg	36,22; 36,34%	36,34%
Cr	4,80; 4,76%	4,71%
K	7,69; 7,56%	7,08%
N	3,89; 3,87%	3,80%

Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

a) Das Chlor wurde in gewohnter Weise mit AgNO_3 ausgefällt nach der Reduktion des Bichromats durch Alkohol.

b) Das Quecksilber wurde nach erfolgter Reduktion des Bichromats vom Chrom mit H_2S getrennt, das Mercurisulfid in Königswasser (1:1) gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und nachher als $[\text{HgJ}_4][\text{Cu en}_2]^1$ bestimmt.

c) Das Chrom wurde nach der Trennung von Quecksilber in gewohnter Weise durch Fällern mit Ammoniak bestimmt.

3. 2KCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 , $2\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$

1 g fein gepulvertes STRÖMHOLM'sches Salz wird einer Lösung von 5 cm^3 wasserfreiem Chinolin in $60\text{--}70\text{ cm}^3$ Benzin zugegeben

¹⁾ G. SPACU u. G. SUCIU, Bull. Soc. Sc. Cluj IV (1929), 403—408; Ber. 2 (1929), 611.

und 2 Stunden lang mechanisch durchgeschüttelt. Es wird nachher 2—3 Tage stehen gelassen und von Zeit zu Zeit stark durchgeschüttelt. Zuletzt wird es an der Saugpumpe filtriert, mit Benzin gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das so erhaltene Doppelammin besteht aus einem feinen, hellgelben Pulver von denselben schon erwähnten Eigenschaften.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	13,81; 13,71%	13,65%
Hg	30,91; 30,95%	30,89%
Cr	4,03; 4,24%	4,00%
K	6,39; 6,31%	6,02%
N	4,39; 4,36%	4,31%

4. 2KCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 , $2\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$

1 g STRÖMHOLM'sches Salz wird zu einem Gemisch, bestehend aus 6 cm³ wasserfreiem Anilin, 8 cm³ Äther und 60 cm³ Benzin, zugegeben. Das Ganze wird 20 Minuten lang mechanisch durchgeschüttelt, nachher filtriert, mit Benzin gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das erhaltene Doppelammin ist ein kristallinisches, einheitliches Pulver von hellgelber Farbe.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	15,47; 15,60%	15,35%
Hg	35,10; 35,01; 34,78%	34,74%
Cr	4,50; 4,51%	4,50%
K	6,98%	6,77%
N	4,87; 5,01%	4,85%

5. 2KCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 , $2\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

1 g fein gepulvertes STRÖMHOLM'sches Doppelsalz wird zu einer Lösung von 5 cm³ wasserfreiem Pyridin in 60 cm³ Benzin gegeben, 10 Minuten lang stark durchgeschüttelt und sofort an der Saugpumpe filtriert, mit Benzin, das ein wenig Pyridin enthält, gewaschen und $\frac{1}{2}$ —1 Stunde an der Luft getrocknet.

Auch dieses Doppelammin besitzt dieselben Eigenschaften wie das obige.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	16,45; 16,35%	16,14%
Hg	36,58; 36,64%	36,51%
Cr	4,79; 4,88%	4,73%
N	5,06; 5,23%	5,10%

6. 2KCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 , $2\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{NH}_3$

Dasselbe fein gepulverte STRÖMHOLM'sche Salz (1 g) wird in Benzin suspendiert und durch dieses trockenes, gasförmiges Ammoniak

durchgeleitet, bis das ganze Benzin sich verflüchtigt hat, und nachher noch 24 Stunden lang. Durch den Einfluß des Ammoniaks geht die orangerote Farbe des STRÖMHOLM'schen Salzes schon vor der vollkommenen Verflüchtigung des Benzins in Schwefelgelb über.

Die nötige Zeit, um diese Ammine zu erhalten, ist 48 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Substanz aus dem Reaktionsgefäß herausgenommen und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde an der Luft stehen gelassen. Das erhaltene Doppellammin ist genau so wie die schon beschriebenen durch Wasser zersetzbar.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	20,49; 20,61; 20,56%	20,43%
Hg	46,21; 46,29%	46,23%
Cr	6,18; 6,14%	5,99%
NH ₃	9,41; 9,38%	9,79%
N	8,12; 8,10%	8,07%

7. $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wir haben dieses Doppelsalz nach STRÖMHOLM's Angaben¹⁾ durch Mischung der Bestandteile im molekularen Verhältnisse und durch Verdampfung der Lösung auf dem Wasserbade erhalten.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	23,93%	24,00%
Hg	53,99%	54,09%
Cr	7,03%	7,03%

8. $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{NH}_3$

Dieses Doppellammin wird genau unter denselben Bedingungen wie das weiter oben beschriebene Kaliumammin dargestellt und besitzt dieselbe Farbe und die gleichen Eigenschaften.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	21,63; 21,64%	21,47%
Hg	48,55; 48,79%	48,59%
Cr	6,48; 6,46%	6,30%
N	11,77; 11,53%	11,87%

9. $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$

1 g Ammoniumdoppelsalz, fein gepulvert, wird zu einem Gemisch, bestehend aus 5 cm³ wasserfreiem Anilin, 5 cm³ Äther und

¹⁾ D. STRÖMHOLM, l. c.

50 cm³ leichtem Benzin, zugegeben. Das Ganze wird etwa 1 Stunde lang mechanisch durchgeschüttelt und nachher über Nacht stehen gelassen, dann an der Saugpumpe filtriert, mit Benzin gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das so erhaltene Doppelammin ist ein amorphes Pulver von einer schmutzig gelben Farbe.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	16,16; 16,18%	15,94%
Hg	36,19; 36,36%	36,05%
Cr	4,78; 4,68%	4,67%
N	7,46; 7,54%	7,46%

Cluj (Rumänien), Aus dem Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1933.

Reaktionen in flüssigem Ammoniak. I.

Sulfide des Germaniums

Von WARREN C. JOHNSON und A. C. WHEATLEY¹⁾

Mit einer Figur im Text

Flüssiges Ammoniak, das viele Verbindungen löst, ist keineswegs ein so allgemein verwendbares Lösungsmittel, wie Wasser, aber es besitzt die Fähigkeit, mit vielen Stoffen, die in wäßriger Lösung nicht beständig sind, stabile Lösungen zu liefern. Dies gilt besonders für leicht hydrolysierbare Stoffe, da in flüssigem Ammoniak die entsprechende Reaktion, Ammonolyse, infolge der außerordentlich geringen Dissoziation der Ammoniakmolekeln stark hintangehalten wird. Alkali- und Erdalkalimetalle, Metallverbindungen aus stark elektropositiven und schwach elektronegativen Bestandteilen, sowie Salze sehr schwacher Säuren lösen sich in flüssigem Ammoniak zu beständigen Lösungen. Flüssiges Ammoniak liefert daher einen Weg, um unsere Kenntnisse über manche bisher nur wenig untersuchten Stoffe zu erweitern.

Metallsulfide sind im allgemeinen in flüssigem Ammoniak²⁾ unlöslich. Arsensulfid, Ammoniumsulfid und einige Komplexsulfide der Alkalimetalle zeigen merkliche Löslichkeit. Vor einigen Jahren hat der eine von uns³⁾ beobachtet, daß Germaniumsulfid in flüssigem Ammoniak ungewöhnlich stark löslich ist, ohne Ammonolyse zu erleiden. Es war anzunehmen, daß eine Untersuchung dieser Lösung bemerkenswerte Ergebnisse über die Natur des Sulfidions liefern könnte.

In der folgenden Untersuchung wird die Herstellung von Germanium- und Germanosulfid in amorpher und kristallisierter Form beschrieben die allgemeinen Eigenschaften dieser Verbindungen sind bestimmt und ihre Löslichkeit in flüssigem Ammoniak ist festgestellt worden. Auch die Reduktion dieser Sulfide mit Natrium in flüssigem Ammoniak wird beschrieben.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS, Amer. Chem. Journ. **20** (1898), 820.

³⁾ W. C. JOHNSON im Laboratorium von C. A. KRAUS, Brown University.

Versuche

I. Darstellung der Germaniumsulfide

A) Kristallisiertes Germanisulfid. Zur Gewinnung von Germanium wurde Germaniterz benutzt, welches viele Metalle als Sulfide enthält und daher gerade eine sehr geeignete Quelle für die Germaniumsulfide ist. Ein Verfahren zur Gewinnung von Germaniumsulfid aus Germanit ist schon früher¹⁾ beschrieben worden.

Nach Entfernung von freiem Schwefel und Arsenosulfid aus dem Erz wird der Rückstand bei 850—900° C in indifferenter Atmosphäre erhitzt, wobei Germanisulfid aus dem Erz entweicht und sich in den kälteren Teilen des Gefäßes auf den Wänden niederschlägt. Es erscheint in weißen, nadeligen Kristallen.

Analyse. Die Kristalle von Germanisulfid wurden durch Oxydation mit Salpetersäure zu Germanioxyd analysiert. Die Oxydation erfolgte in einem kleinen Pyrexrohr von etwa 20 cm Länge und 2 cm ϕ . Eine gewogene Menge des Sulfids wurde in dem Rohr langsam mit Salpetersäure versetzt und das Gemisch erhitzt. Der Zusatz von Salpetersäure wurde wiederholt und die Erhitzung fortgesetzt, bis Rohr und Inhalt keine Gewichtsveränderung mehr zeigten. Das Verfahren hat den Vorteil, daß bei der ziemlich heftigen Oxydation keine Materialverluste eintreten.

Gefunden:	52,96—52,90% Ge
Ber. für GeS_2 :	53,10% Ge

Eigenschaften. Kristallisiertes Germanisulfid besteht aus weißen, nadeligen Kristallen mit deutlicher Neigung zur Bildung radialstrahliger oder baumartiger Strukturen.²⁾

Beim Erhitzen an Luft tritt Reaktion mit Sauerstoff ein unter Abgabe von SO_2 und Bildung eines braunen, harzartigen Stoffes. Beim längeren starken Erhitzen im Bunsenbrenner wird die Masse weiß unter Bildung von Germanioxyd. Das Sulfid wird in Wasser von Zimmertemperatur langsam hydrolysiert; beim Erhitzen der

¹⁾ C. A. KRAUS, W. C. JOHNSON u. L. S. FOSTER, Bericht beim Swampscott Meeting der Amer. Chem. Soc., September 1928. Die Einzelheiten des Verfahrens werden später mitgeteilt werden.

²⁾ Professor W. H. ZACHARIASEN (Department of Physics) gibt über die Untersuchung mit Röntgenstrahlen folgendes an: Kristallsystem rhombisch; 24 Molekeln im Elementarkörper mit den Dimensionen: $a = 11,66 \text{ \AA}$, $b = 6,86 \text{ \AA}$ und $c = 22,34 \text{ \AA}$; wahrscheinliche Raumgruppe C_{2v}^{19} . Die Dichte der Kristalle ergab sich durch Wägung in Flüssigkeiten zu 3,01, während sich aus den obigen Angaben 3,03 berechnet.

wäßrigen Lösung tritt deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Mit Chlorwasserstoffsäure reagieren die Kristalle schnell unter Abgabe von Schwefelwasserstoff. Das Sulfid ist stark löslich in wäßrigem Ammoniak und mäßig löslich in flüssigem Ammoniak von -33° . Die Eigenschaften des Sulfides in kristallisierter Form stimmen mit den Angaben von PUGH¹⁾ überein.

B) Kristallisiertes Germanosulfid. Germanium kann auch als Germanosulfid nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden. Nach Entfernung von freiem Schwefel und Arsensulfid wird der Erzurückstand in Ammoniakgas auf $800-825^{\circ}$ erhitzt. Das Ammoniak dient zur Reduktion des Germanisulfides zu Germanosulfid, welches sich dann aus der Erzmasse verflüchtigt. Glücklicherweise wird es praktisch quantitativ bei diesem Verfahren gewonnen und gleichzeitig ist es frei von merklichen Mengen anderer Stoffe. Es kann weiter gereinigt werden durch Sublimation im Vakuum bei 600° .

Analyse. Das kristallisierte Germanosulfid wurde mit Salpetersäure in der früher beschriebenen Weise zu Germanioxyd oxydiert.

Gefunden:	69,25—69,35% Ge
Ber. für GeS:	69,37% Ge.

Eigenschaften. Germanosulfidkristalle bilden schwarze Platten oder Blätter; im durchfallenden Licht sind sie rot, im auffallenden Licht stahlgrau. Das Kristallgitter ist von W. H. ZACHARIASEN nach der LAUE-Methode, der Pulvermethode und dem Schwingkristallverfahren bestimmt worden. Über die Ergebnisse wurde bereits berichtet.²⁾

Das Pulver der Kristalle ist rot. Beim Erhitzen in Luft oder bei Behandlung mit Salpetersäure tritt Oxydation ein. Das Sulfid löst sich leicht in einer Kaliumhydroxydlösung (10%). Aus dieser Lösung kann amorphes Germanosulfid durch Zusatz von Salzsäure gefällt werden. Germanosulfid in Kristallen ist in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich. Die angegebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften stimmen mit Angaben älterer Forscher³⁾ überein.

C) Gefälltes Germanisulfid. Das durch Oxydation von kristallisiertem Germanosulfid mit HNO_3 erhaltene Germanioxyd wurde

¹⁾ W. PUGH, Journ. chem. Soc. London 1930, 2370.

²⁾ W. H. ZACHARIASEN, Phys. Rev. 40 (1932), 917.

³⁾ Vollständige Beschreibung der Untersuchungen über Germaniumsulfide vgl. in GMELIN's Handb. d. Anorg. Chem. 45, Germanium, 51—53.

in Kaliumhydroxydlösung gelöst, und die Lösung mit H_2SO_4 versetzt, bis sie 6-fach normal in bezug auf Säure war. Germaniumsulfid wurde durch Schwefelwasserstoff nach dem gewöhnlichen Verfahren der quantitativen Analyse gefällt, wobei die Lösung 48 Stunden an H_2S gesättigt gehalten wurde, um vollständige Ausfällung zu erzielen. Das abfiltrierte Sulfid wurde mit H_2S -haltiger Schwefelsäure, dann mit H_2S -haltigem Alkohol (95%) und schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Um festzustellen, ob die Fällung von Germaniumsulfid quantitativ war, wie angegeben worden ist¹⁾, wurde der folgende Versuch zweimal ausgeführt: eine gewogene Menge Germanioxyd wurde in der angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur 48 Stunden lang behandelt. Nach dem Filtrieren der Niederschläge wurde nochmals mehrere Stunden lang in die Flüssigkeiten Schwefelwasserstoff eingeleitet, worauf die Niederschläge gewaschen und getrocknet wurden. Die Ergebnisse der Wägungen findet man in der folgenden Tabelle.

Tabelle 1

Angewandt GeO_2 in g	Gefunden GeS_2 (gefällt) in g	Gefunden Ge in %
16,6713	21,7355	99,83
16,4555	21,4715	99,91

Man sieht hieraus, daß die Fällung von Germanium als Sulfid aus einer 6 n- H_2SO_4 -Lösung nach 48 Stunden unter H_2S -Druck nahezu vollständig ist. Die kleinen Verluste dürften wahrscheinlich bei der Handhabung des Niederschlages entstehen.

Analyse. Der sorgfältig getrocknete Niederschlag von Germaniumsulfid wurde durch Oxydation mit HNO_3 in Germanioxyd verwandelt, welches zur Wägung kam.

Gefunden: 53,30—53,26% Ge
Ber. für GeS_2 : 53,10% Ge.

Eigenschaften dieses Sulfides sind in der Literatur²⁾ beschrieben.

D) Gefälltes Germanosulfid. Kristallisiertes Germanosulfid wurde in Kaliumhydroxydlösung gelöst und diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, wobei Germanosulfid in feinverteilter Form ausfiel. Beim Auswaschen des Präparates war es erforderlich, Luft sorgfältig fernzuhalten, um Oxydation zu vermeiden. Der Nieder-

¹⁾ L. M. DENNIS u. I. PAPISH, Journ. Am. chem. Soc. **43** (1921) 2131; E. B. JOHNSON u. L. M. DENNIS, Journ. Am. Chem. Soc. **47** (1925), 790.

²⁾ GMELIN's Handb. d. anorg. Chem. Syst. Nr. **45**, Germanium, 51—53.

schlag zeigte auch ausgesprochene Neigung zum Übergang in die Kolloidform, wodurch die Dauer der Filtration sehr erhöht wurde. Aus diesen Gründen wurde zum Lösen von KOH frisch ausgekochtes Wasser benutzt. Die feingepulverten Kristalle von Germanosulfid wurden schnell gelöst und die Lösung mit HCl angesäuert. Die zeitraubende Filtration und das Auswaschen wurden unter einer Glocke in Stickstoff durchgeführt. Das Präparat trocknete man im Exsikkator in einem Strom von Stickstoff und dann unter vermindertem Druck.

Analyse. Eine Probe von etwa 16 g amorphem Germanosulfid wurde in der angegebenen Weise hergestellt. Zwei kleine Proben analysierte man nach dem üblichen Verfahren.

Gefunden:	69,50—69,10% Ge
Ber. für GeS:	69,37% Ge.

Eigenschaften. Amorphes Germanosulfid ist ein rotbraunes Pulver, das in Wasser schnell, in feuchter Luft langsam hydrolysiert wird. Eine Probe von 0,3063 g hatte nach 2 Wochen Lagern an der Luft ein Gewicht von 0,3245 g und nach 3 Monaten von 0,3398 g; weitere Gewichtsänderung trat nicht ein. Das Präparat war dann weiß und bestand wahrscheinlich aus einem hydratischen Oxyd. H_2S war langsam abgegeben worden.

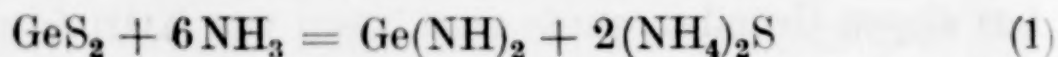
Germanosulfid löst sich reichlich in wäßrigem Ammoniak und nur wenig in flüssigem Ammoniak. In Alkalilösungen wird es leicht gelöst, von HNO_3 leicht oxydiert.

II. Löslichkeit von Germanosulfid, Germanisulfid und Natriumsulfid in flüssigem Ammoniak

Bekanntlich werden Metallsulfide in wäßriger Lösung stark hydrolysiert. Obwohl die Möglichkeit der analogen Reaktion (Ammonolyse) in flüssigem Ammoniak infolge der geringen Dissoziation dieses Lösungsmittels viel geringer ist, schien es doch erwünscht, das Verhalten der Sulfide in Ammoniak zu prüfen, da Germano- und Germaniion aus den schwachen Basen Germanoimid und Germaniimid entstehen.¹⁾

¹⁾ $GeCl_4$, GeJ_2 und GeJ_4 werden in flüssigem Ammoniak bei -33° leicht ammonolysiert. Vgl. R. SCHWARZ u. P. W. SCHENK, Ber. **63** (1930), 296; J. S. THOMAS, W. PUGH, Journ. chem. Soc. London **1931**, 60; W. C. JOHNSON, G. H. MOREY, A. E. KOTT, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 4278; W. C. JOHNSON, A. E. SIDWELL, l. c. **55** (1933), 1884.

Wenn Germaniumsulfide in flüssigem Ammoniak ammonolysiert werden, so erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:

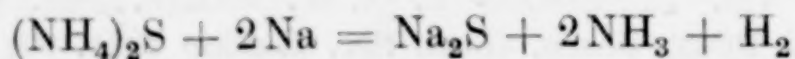


Diese Gleichung gründet sich auf Ergebnisse mit Germaniumhalogeniden im flüssigen Ammoniak.¹⁾ Ammoniumsulfid ist in Ammoniak stark löslich, aber ohne Zweifel eine schwache Säure, während Germaniimid außerordentlich wenig löslich ist; demnach würde auch eine sehr geringe Konzentration an Germani- und Sulfidionen erforderlich sein, um die Reaktion in Richtung der Ammonolyse vor sich gehen zu lassen. Andererseits sieht man, daß Ammonolyse von einer Gewichtszunahme begleitet ist, welche 6 g-Molekeln Ammoniak auf 1 g-Molekel GeS_2 entspricht, da beide Produkte der Reaktion bei -33° stabil sind.

Um diesen Punkt zu prüfen, wurden 0,1435 g Germanisulfid in ein Pyrexrohr von 2 cm ϕ und 15 cm Länge, welches mit Seitenrohr und Hahnverschluß versehen war, eingebracht. Das Rohr wurde oben abgeschmolzen und sorgfältig mit einer Quecksilberdampfpumpe entlüftet. Nach Wägung des entlüfteten Rohres ließ man durch den Hahn Ammoniak eintreten und sich bei -33° auf dem Germanisulfid verdichten, wobei dies sich sofort löste. Die Lösung blieb 24 Stunden unter gelegentlichem Schütteln stehen. Dann verdampfte man das Ammoniak und pumpte das Rohr schließlich wiederum aus. Bei mehreren Versuchen zeigte sich, daß das Gewicht des Rohrinhaltes praktisch unverändert geblieben war. Hiernach findet beim Germanisulfid beim Siedepunkt von flüssigem Ammoniak keine Ammonolyse statt.

Bei den beschriebenen Versuchen schied sich in 24 Stunden aus der Lösung kein fester Stoff aus. Da Germaniumimid bekanntlich sehr unlöslich in flüssigem Ammoniak ist¹⁾, so müßte bei einer Ammonolyse sogleich eine feste Phase auftreten.

Ein weiterer Beweis für das Fehlen der Ammonolyse besteht darin, daß sowohl Germano- wie Germanisulfid in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natriummetall keinen Wasserstoff entwickeln. Ammoniumsulfid, eines der Produkte der Ammonolyse, ist in flüssigem Ammoniak eine Säure und reagiert mit Natrium folgendermaßen:



¹⁾ l. c., Fußnote 1 S. 277.

(Ammoniumbisulfid verhält sich ähnlich, d. h., es entwickelt H_2 in Gegenwart von Na). Da die Germaniumsulfide bei diesen Versuchen Wasserstoff nicht entwickelten, so bilden sie mit Ammoniak stabile Lösungen.

A) Löslichkeit von Germanosulfid. Apparat und Arbeitsweise. Für die Löslichkeitsmessungen wurde der in Fig. 1 dargestellte

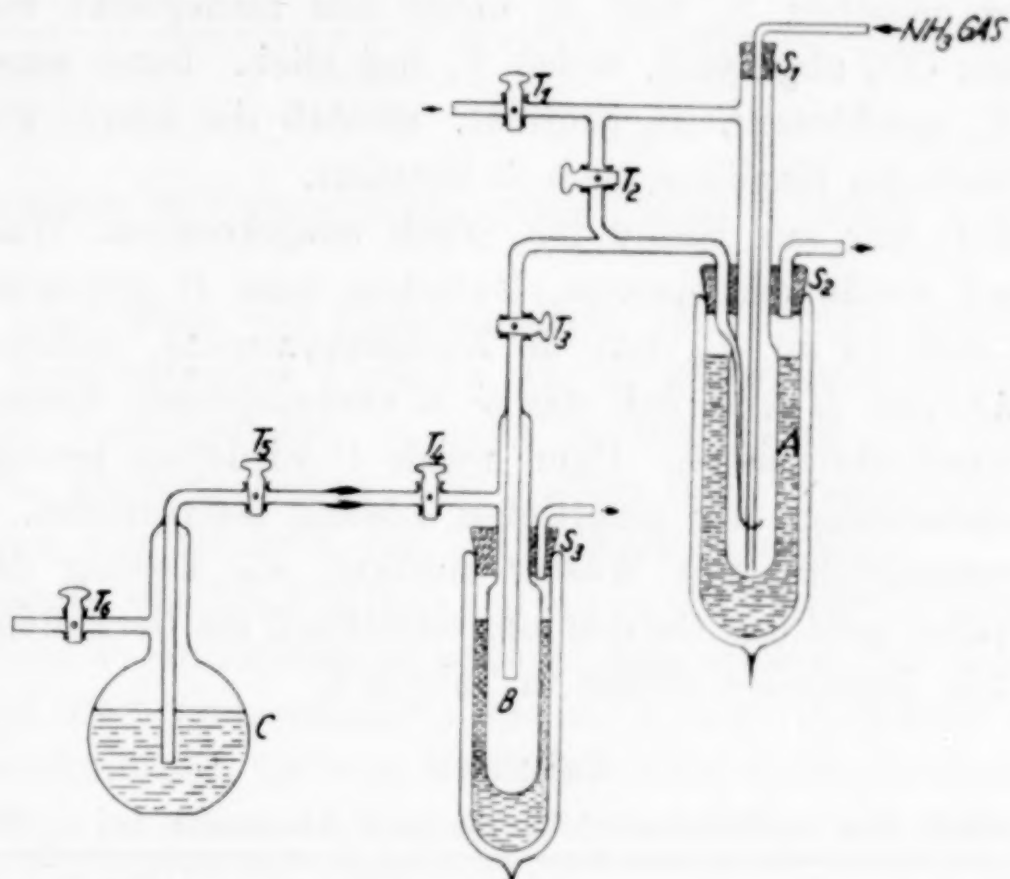


Fig. 1. Apparat zur Löslichkeitsbestimmung

Apparat benutzt. *A* ist das Gefäß, in dem das Löslichkeitsgleichgewicht hergestellt wird. Es trägt den Stopfen *S*, durch den das bis auf den Boden reichende Ammoniakleitungsrohr hindurchgeht. *A* wird durch den Stopfen *S*₂ im Dewargefäß gehalten. Eine Kapillare von etwa $\frac{1}{2}$ mm Innendurchmesser ist im Nacken von *A* eingeschmolzen; ihr Ende ist nach oben gebogen. Sie führt in das Gefäß *B*. Der Hahn *T*₁ stellt die Verbindung mit der Flasche für flüssiges Ammoniak her. Hahn *T*₂ sorgt im geöffneten Zustand dafür, daß der NH_3 -Druck innerhalb und außerhalb der Kapillare gleich ist. Durch einen Stopfen *S*₃ wird *B* in einem Dewargefäß mit flüssigem Ammoniak festgehalten. *C* ist eine Pyrexflasche von 500 cm³ Inhalt, die die Hähne *T*₅ und *T*₆ trägt.

Nachdem eine kleine Menge Sulfid in *A* eingeführt war, wurde darüber Ammoniak kondensiert und die Lösung mehrere Stunden durch einen langsamen Strom von Ammoniakgas gerührt. Die Temperatur im äußeren Dewargefäß wurde auf $-33 \pm 0,3^\circ$ gehalten.

Dann zog man das Gaseinleitungsrohr in die Höhe und ließ die gesättigte Lösung 4 Stunden stehen, damit sich die Feststoffe absetzen konnten. Ein Dewargefäß mit flüssigem Ammoniak wurde über *B* geschoben und die Vakuumpumpe an dem Auslaß von T_4 befestigt. Nach Schließen von T_3 und Öffnen von T_4 wurde *B* ausgepumpt. Um eine Probe der Lösung von *A* nach *B* zu saugen, wurde die Glasverbindung zwischen S_2 und S_3 unter den Siedepunkt von NH_3 durch festes CO_2 abgekühlt, wobei T_3 frei blieb. Dann wurden T_1 , T_2 und T_4 geschlossen, T_3 geöffnet, so daß die klare, gesättigte Lösung durch die Kapillare nach *B* übertrat.

Gefäß *C* war zur Hälfte mit frisch ausgekochtem Wasser beschickt und wurde ausgepumpt. Nachdem man *C* gewogen hatte, befestigte man es an T_4 mit de Khotinskyement, entfernte das Dewargefäß von *B* und ließ das in *B* verdampfende Ammoniak in *C* von Wasser absorbieren. Dann wurde *C* wiederum gewogen, um die Ammoniakmenge der gesättigten Lösung festzustellen. Aus *B* wurde Germanosulfid mit Wasser entfernt, die Lösung dann mit HNO_3 oxydiert und das Germanium schließlich als Germanioxyd bestimmt. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 2.

Tabelle 2

Löslichkeit von Germanosulfid in flüssigem Ammoniak bei -33°C

g NH_3	g GeO_2	g $\text{GeS}/100 \text{ g } \text{NH}_3$	Mole GeS/Liter Lösung
14,1997	0,0067	0,0472	0,0031
18,9540	0,0090	0,0475	0,0031

Bei der Berechnung wurde die Dichte des flüssigen Ammoniaks bei -33° nach den Tabellen von CRAGOE und HARPER¹⁾ zu 0,6777 angenommen. Die Dichte der Lösung wurde der des Lösungsmittels gleichgesetzt. Demnach beträgt die Löslichkeit von Germanosulfid etwa 0,003 Mol/Liter Ammoniak und das Löslichkeitsprodukt hat den Wert von $9,0 \cdot 10^{-6}$.

B) Löslichkeit von Germanisulfid. Es wurde derselbe Apparat verwendet, doch arbeitete er hier weniger befriedigend wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit der Verbindung. Beim Abhebern blieb etwas vom gelösten Stoff im Kapillarrohr; obwohl diese Menge bei der Analyse berücksichtigt wurde, war es praktisch doch nicht möglich, eine zuverlässige Korrektur in Anrechnung zu bringen. Das

¹⁾ C. S. CRAGOE u. D. R. HARPER, U. S. Bureau Standards Bull. Nr. 420.

beschriebene Verfahren ist also für weniger lösliche Stoffe besser geeignet. Die Ergebnisse findet man in Tabelle 3.

Tabelle 3

Löslichkeit von Germanisulfid in flüssigem Ammoniak bei $-32,9^{\circ}\text{C}$

g NH_3	g GeO_2	g $\text{GeS}_2/100$ g NH_3	Mole $\text{GeS}_2/\text{Liter}$ Lösung
19,2592	0,4585	3,112	0,1551
18,1857	0,4330	3,112	0,1551

Hiernach ist Germanisulfid etwa 50 mal so löslich wie Germanosulfid.

C) Löslichkeit von Natriumsulfid. Im Hinblick auf die weiterhin zu beschreibenden Versuche war es wünschenswert, die Löslichkeit von Natriumsulfid — auch in Gegenwart von Ammoniumbromid — kennenzulernen. Wir mußten daher wasserfreies Natriumsulfid, frei von Schwefel und Polysulfiden, herstellen.

Kristalle von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in ein Pyrexrohr gebracht, das man an ein Vakuumsystem anschloß. Man erhitzte das Rohr mehrere Tage auf 100° und sammelte das entweichende Wasser in einem Calciumchloridrohr, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. 15,54 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verloren 10,29 g Wasser = 66,3%, während der theoretische Verlust 67,5% entspricht.

Im wasserfreien Sulfid wurde das Natrium bestimmt.

Gefunden: 58,95—58,94% Na
Ber. für Na_2S : 58,93% Na.

Die Löslichkeit des Sulfids wurde in der angegebenen Weise festgestellt.

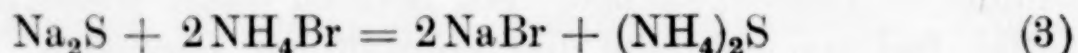
Tabelle 4

Löslichkeit von wasserfreiem Natriumsulfid in flüssigem Ammoniak

Temp. in $^{\circ}\text{C}$	g NH_3	g Na_2S	g $\text{Na}_2\text{S}/100$ g NH_3	Mole $\text{Na}_2\text{S}/\text{Liter}$ Lösung
$-32,9$	7,6155	0,0017	0,0223	0,0019
$-33,6$	7,8634	0,0019	0,0242	0,0021

Im Hinblick auf die geringe Löslichkeit des Natriumsulfids geben die Zahlen nur die Größenordnung an; ein Fehler von 0,1 mg bei der Bestimmung des gelösten Stoffes entspricht etwa 5%. Nimmt man die Löslichkeit zu 0,002 Mol/Liter an, so ist das Produkt der Löslichkeitskonstante = $3,2 \cdot 10^{-8}$. Demnach ist Germanosulfid wesentlich löslicher als Natriumsulfid.

D) Löslichkeit von Natriumsulfid in Gegenwart von Ammoniumbromid. Bei den Versuchen zur Reduktion der Germaniumsulfide mit Natrium in flüssigem Ammoniak (vgl. unten) tritt Natriumsulfid als feste Phase auf, die sich aber bei Zugabe von Ammoniumbromid leicht löst. Die nähere Prüfung dieser Erscheinung ergab, daß durch Ammoniumbromid die Löslichkeit von Natriumsulfid erheblich gesteigert wird; während in reinem Ammoniak 0,002 Mol/Liter gelöst werden, steigt die Löslichkeit auf das 18-fache, wenn 0,15 Mole NH_4Br /Liter vorhanden sind, fast auf das 30-fache, bei Gegenwart von 0,3 Mol, und auf das 90-fache bei Gegenwart von 0,6 Mol NH_4Br /Liter. Diese Wirkung läßt sich aus der Bildung von Ammoniumsulfid erklären, das ohne Zweifel im flüssigen Ammoniak bei niederen Temperaturen mit den Eigenschaften einer schwachen Säure vorhanden ist. Es handelt sich um die folgende Reaktion



Nimmt man an, daß alle Bestandteile mit Ausnahme von Ammoniumsulfid in Ammoniak vollständig dissoziiert sind, so folgt aus den angegebenen Daten die Dissoziationskonstante von Ammoniumsulfid zu etwa $1 \cdot 10^{-6}$. Diese Auffassung scheint uns zur Zeit die einzig mögliche Erklärung zu bieten.¹⁾

III. Einwirkung von Natrium auf Germaniumsulfide in flüssigem Ammoniak

Vor vielen Jahren fand JOANNIS²⁾, daß Quecksilber, Blei, Wismut und Antimon in flüssigem Ammoniak mit Alkalimetallen leicht reagieren unter Bildung löslicher Metallverbindungen. Viele ähnliche Beobachtungen sind neuerdings³⁾ auch mit anderen Metallen gemacht worden.

¹⁾ Ähnliche Versuche sind hier auch mit einem besseren Apparat ausgeführt worden, deren Ergebnisse mit der angeführten Erklärung übereinstimmen. Die Löslichkeit von Kaliumacetat und Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak wächst in Gegenwart von Ammoniumbromid in Übereinstimmung mit den Rechnungen, die sich aus der Bildung von Ammoniumacetat und Ammoniumcyanid ergeben. Die Versuche werden später gesondert beschrieben werden.

²⁾ A. JOANNIS, Compt. rend. **113** (1891), 795; **114** (1892), 585.

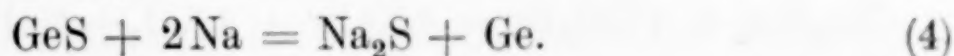
³⁾ C. HUGOT, Compt. rend. **129** (1899), 299, 388; C. A. KRAUS u. C. Y. CHIU, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 1999; C. A. KRAUS, Journ. Am. chem. Soc. **29** (1907), 1557; C. A. KRAUS u. H. F. KURTZ, Journ. Am. chem. Soc. **47** (1925), 43; E. ZINTL u. H. KAISER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 113 (daselbst ältere Literatur desselben Autors).

Auch Salze dieser Metalle werden in flüssigem Ammoniak durch Alkalimetalle unter Abscheidung des amphoteren¹⁾ Metalles reduziert, die dann entweder frei bleiben oder mit dem Alkalimetall unter Bildung intermetallischer Verbindungen weiter reagieren. Metallisches Germanium (geschmolzen oder graues Pulver) reagiert in flüssigem Ammoniak nicht mit Natrium.²⁾

Arsenosulfid reagiert mit Natrium in Ammoniak unter Bildung von Na_2As_5 oder Na_2As_7 .³⁾ Die Sulfide des Germaniums verhalten sich ähnlich, wie die folgenden Versuche erkennen lassen.

A) Germanosulfid und Natrium. Der zur Untersuchung dieses Vorganges benutzte Apparat ist bereits früher⁴⁾ beschrieben worden.

Vier Versuche wurden ausgeführt, bei denen jeweils kleine Stückchen von Natrium im Gewicht von 0,02 g zu ungefähr 1 Millimol Germanosulfid in flüssigem Ammoniak zugesetzt wurden. Die Reaktion erfolgte anfänglich schnell und zwar so, daß auf 1 Mol GeS 2 Atome Na verbraucht wurden. Das Ende der Reaktion war zu erkennen durch das Stehenbleiben der charakteristischen Blaufärbung von Natrium in flüssigem Ammoniak. Der Anfangsvorgang erfolgt nach der Gleichung



Das abgeschiedene Germanium trat als rotbrauner Niederschlag auf, in dem sich das Metall ohne Zweifel in höchst feiner Verteilung befand. Ließ man auf die Produkte der ersten Reaktion (4) überschüssiges Natrium einwirken, so verschwand die Blaufärbung nach einigen Stunden, die Lösung wurde hellrot und die feste Phase bestand aus einem Gemisch von rotbraunen und weißen Teilchen. Die beiden Teilchenarten waren leicht unterscheidbar, da die eine sehr viel flockiger war als die andere. Bei weiterem Zusatz von Natrium wurde die Lösung wieder blau. Nachdem auch diese Färbung wieder verschwunden war, wurde ein großer Überschuß von Natrium zugesetzt, und die Flüssigkeit blieb 24 Stunden stehen. Die Blaufärbung war dann noch vorhanden, woraus hervorgeht, daß die Reaktion zu Ende

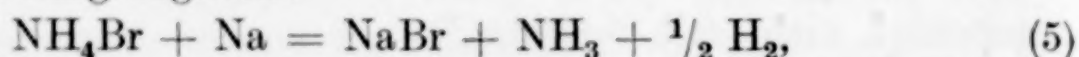
¹⁾ C. A. KRAUS [Journ. chem. Ed. 8 (1931), 2126] benutzt diesen Ausdruck zur Bezeichnung solcher Elemente, die an stark elektronegative Elemente leicht Elektronen verlieren, von stark elektropositiven Elementen leicht Elektronen aufnehmen.

²⁾ Beobachtungen aus diesem Laboratorium.

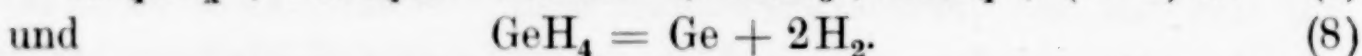
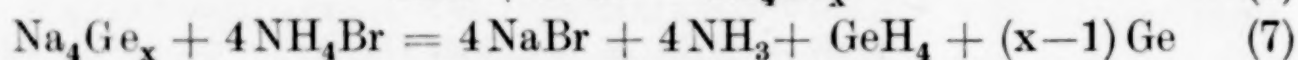
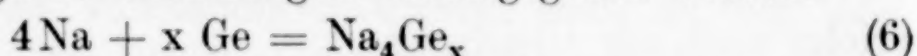
³⁾ E. ZINTL, I. GOUBEAU, W. DULLENKOPF, Z. phys. Chem. 154 (1931), 1.

⁴⁾ W. C. JOHNSON u. W. C. FERNELIUS, Journ. chem. Ed. 6 (1929), 441; C. A. KRAUS u. C. F. BROWN, Journ. Am. chem. Soc. 52 (1930), 4031.

gegangen war oder nur noch sehr langsam fortschritt. Um über die Reaktion zwischen metallischem Germanium und Natrium Aufschluß zu erhalten, wurde zu der Lösung in sehr kleinen Anteilen Ammoniumbromid zugesetzt. Hierbei verschwand die durch freies Natrium bedingte Blaufärbung sogleich:



und die Lösung blieb intensiv rot. Bei weiterem Zusatz von Ammoniumbromid verschwand die rote Farbe und es sammelte sich auf dem Boden des Gefäßes ein rotbrauner Niederschlag, während ein Gas freigemacht wurde. Das Gas war in Wasser unlöslich. Es wurde sorgfältig durch P_2O_5 getrocknet und dann mit flüssiger Luft verdichtet. Der das Gas begleitende Wasserstoff wurde durch Abpumpen entfernt. Beim Erhitzen des Gases auf 400° fand Zersetzung unter Abscheidung eines metallischen Germaniumspiegels auf den Wänden des Glasrohres statt. Offenbar hatte sich bei Zusatz von Ammoniumbromid eine flüchtige Germaniumwasserstoffverbindung aus der ammoniakalischen Lösung gebildet. Hiernach können die Reaktionen durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Es wurde auch gefunden, daß der weiße Niederschlag von Natriumsulfid, der aus dem ersten Teil der Reaktion stammt, sich bei Zusatz von Ammoniumbromid auflöst; dies steht mit den früher angeführten Löslichkeitsversuchen an Na_2S in Gegenwart von Ammoniumbromid [Gleichung (3)] im Einklang.

Um die Ausfällung von Germanium nach Gleichung (7) nachzuweisen, wurde wiederum Natrium zu der Lösung gesetzt und das Verfahren wiederholt. Wiederum entstand germaniumhaltiges Gas. Es ist demnach ganz klar, daß ein homöoatomiges Anion des Germaniums gebildet wird. Dies steht im Einklang mit unseren Kenntnissen von verschiedenen intermetallischen Verbindungen, die genau untersucht worden sind.¹⁾

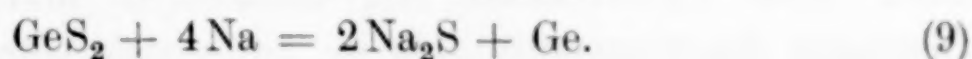
¹⁾ Wenn das amphotere Element seine normale negative Valenz gegenüber einem stark elektropositiven Element betätigt, so zeigt im allgemeinen die entstehende intermetallische Verbindung eine geringere Löslichkeit in Ammoniak als die übrigen Verbindungen dieser Metalle. Die Löslichkeit wächst, wenn die Struktur des Anions verwickelter wird. Na_4Sn , Na_3As und Na_2Te sind in Ammoniak praktisch unlöslich, während Na_4Sn_2 , Na_3As_3 und Na_2Te_4 verhältnismäßig stark löslich sind (vgl. C. A. KRAUS und C. Y. CHIU, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 1999; E. ZINTL, I. GOUBEAU u. W. DULLENKOPF, vgl. Z. phys. Chem. **154** (1931), 1.

B) Germanisulfid und Natrium. 4 Atome Natrium reagieren leicht mit 1 Mol GeS_2 ; die Blaufärbung der Lösung zeigt den Überschuß an Natrium an. Die folgenden quantitativen Versuche lassen den Reaktionsverlauf in der angegebenen Weise erkennen.

Tabelle 5
Anfangsreaktion bei der Reduktion von Germanisulfid

g GeS_2	g Na ¹⁾	Atome Na/Mol GeS_2
0,4798	0,3270	4,05
0,1384	0,1031	4,44

Die Gleichung für die Reaktion ist demnach:



Schließlich wurde ein großer Natriumüberschuß zugesetzt und die Lösung 24 Stunden stehengelassen. Bei Einführung von Ammoniumbromid wurden dieselben Beobachtungen gemacht, wie bei den Versuchen mit Germanosulfid. Die Ergebnisse waren übereinstimmend, d. h. die Reaktionen verlaufen in derselben Weise, wie die Gleichungen (5), (6) und (7) angeben.

Um die aus der Lösung entweichende flüchtige Germaniumwasserstoffverbindung näher zu kennzeichnen, wurde das Molekulargewicht des Gases bestimmt. Nachdem das Gas durch flüssige Luft verdichtet und der begleitende Wasserstoff abgepumpt war, ließ man die Flüssigkeit wieder verdampfen und brachte das entstehende Gas in einen Kolben von bekanntem Raum, der vorher leergepumpt und gewogen worden war. Aus der Wägung des Gases erhält man dann die folgenden Daten:

Volumen des Kolbens	297 cm ³
Druck des Gases	2,3 cm
Gewicht des Gases im Kolben	0,0272 g
Temperatur	22° C
Molekulargewicht des Gases (gef.) . . .	73,3
Molekulargewicht von GeH_4	76,6

Beim Erhitzen des Gases im Kolben auf 400° erschien sogleich der charakteristische Germaniumspiegel an den Innenwänden.

Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß das Germaniumatom in seinem höchsten Oxydationszustand im Germanisulfid durch

¹⁾ Beim 2. Versuch wurde ein geringer Überschuß an Na zugesetzt, wegen der Schwierigkeiten bei der Wägung und Handhabung des Metalls.

metallisches Natrium in flüssigem Ammoniak zu seinem höchsten Reduktionszustand, entsprechend der Bildung eines Natriumpolygermanids, reduziert wird.

Besprechung

Da die Germaniumhalogenide in Ammoniak leicht ammonolytisch werden, wäre für die Sulfide eine ähnliche Reaktion zu erwarten, da das Sulfidion einer außerordentlich schwachen Säure entspricht. Aus den beschriebenen Versuchsergebnissen scheint hervorzugehen, daß die Konzentrationen von Germano-, Germani- und Sulfidion in den Lösungen von GeS und GeS_2 außerordentlich klein sind. Eine Untersuchung der Elektrolyse und Leitfähigkeit von Lösungen des Germaniumsulfids in Ammoniak würde von Wert sein, weil die Löslichkeit dieser Verbindung verhältnismäßig groß ist.

Bei der Reduktion der Germaniumsulfide mit Natrium [Gleichung (4) und (9)] bildet sich Natriumsulfid und Germanium. Die Löslichkeit von Na_2S ist merklich kleiner als die von GeS und wesentlich kleiner als die von GeS_2 , während die Löslichkeit von feinverteiltem Germanium sehr gering ist. Nichtsdestoweniger reicht diese geringe Löslichkeit aus, um eine Reaktion mit Natrium unter Bildung von Natriumpolygermanid zu ermöglichen. Da weder kompaktes Metall, noch auch das graue Pulver selbst nach mehreren Tagen mit Natrium in flüssigem Ammoniak in Reaktion treten, so muß das Germanium sich in sehr feinverteiltem Zustande befinden. Dieser Schluß wird durch neue Versuche von ZINTL und KAISER¹⁾ bestätigt. Sie elektrolysierten eine Lösung von Natriumjodid in flüssigem Ammoniak mit blankem, kompaktem Germanium als Kathode. Das Metall änderte sein glänzendes Aussehen nicht und ging auch nicht in Lösung.

BERGSTROM²⁾ hat gezeigt, daß viele Elemente, wie Se, Te, As, Sb, Sn und Pb, mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Metallverbindungen reagieren. Ge aber reagiert mit Kaliumamid nicht. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen ähnlicher Versuche von ZINTL und KAISER; andererseits erhielten diese Forscher Beweise für die Bildung von Natriumpolygermanid. Sie stellten eine Na-Ge-Legierung (50 Atom-%) durch Erhitzen des Metallgemisches auf 1100° her. Bei Behandlung der Legierung mit

¹⁾ E. ZINTL u. H. KAISER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 113.

²⁾ F. W. BERGSTROM, Journ. phys. Chem. **30** (1926), 12.

flüssigem Ammoniak entstand eine braune Lösung, welche Germanium enthielt.

Die Ergebnisse unserer vorliegenden Untersuchung bestätigen die Tatsache der Bildung eines in flüssigem Ammoniak löslichen Polygermanids. Unsere Folgerung ist gegründet auf Beobachtungen bei der Reduktion von Sulfiden, auf die Farbe der Lösung und schließlich auf die Bildung von GeH_4 , wenn die Ammonosäure (NH_4Br) in die Lösung gebracht wird. Es ist bekannt, daß Mg_2Ge mit NH_4Br in flüssigem Ammoniak unter Bildung von GeH_4 reagiert.¹⁾

Es ist zu erwarten, daß ein Natriumpolygermanid sich entsprechend verhält.

Zusammenfassung

Germano- und Germanisulfid in kristallisierter Form sind unmittelbar aus Germaniterz gewonnen worden. Die amorphen Formen dieser Sulfide wurden hergestellt. Physikalische und chemische Eigenschaften aller Präparate sind mitgeteilt.

Es konnte festgestellt werden, daß diese Sulfide in flüssigem Ammoniak nicht ammonolysiert werden.

Die Löslichkeit von Germano- und Germanisulfid, Natriumsulfid und Natriumsulfid in Gegenwart von Ammoniumbromid in Ammoniak bei -33° wurde bestimmt.

Die Reduktion der Germaniumsulfide durch Natrium in flüssigem Ammoniak ist untersucht worden. Als letztes Reduktionsprodukt wurde Natriumpolygermanid gefunden, so daß also Ge^{4+} zu Ge^{4-} reduziert wird. Die Begründung dieser Annahme wird dargelegt.

Herrn Professor W. H. ZACHARIASEN, der die röntgenographische Untersuchung der Kristalle ausgeführt hat, möchten wir für seine freundliche Unterstützung und Anteilnahme unseren Dank aussprechen.

¹⁾ E. S. CARNEY, Thesis, Brown University 1928.

Chicago, Illinois, 18. September 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1933.

Die Abhängigkeit der Metall-Salz-Gleichgewichte von der Art der Anionen

Von G. TAMMANN und H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA

Mit 4 Figuren im Text

I. Die Gleichgewichte flüssiger binärer Metallmischungen mit den Mischungen ihrer geschmolzenen Salze

Für das Gleichgewicht zwischen einer binären flüssigen metallischen Mischung und der flüssigen Mischung der Salze beider Metalle läßt sich mit Hilfe des idealen Massenwirkungsgesetzes die Beziehung

$$\frac{x_e \cdot (1 - x_m)}{(1 - x_e) \cdot x_m} = k \quad (1)$$

ableiten; x_m und $1 - x_m$ bezeichnen die Molenbrüche beider Metalle in der metallischen Mischung, x_e und $1 - x_e$ die Molenbrüche in der Mischung ihrer Salze.

Auf folgendem Wege kann man aus einer von W. NERNST¹⁾ entwickelten Beziehung zur Gleichung

$$\frac{x_e \cdot (1 - x_m)}{(1 - x_e) \cdot x_m} = \frac{(P_2)}{(P_1)} \quad (2)$$

gelangen.

Wenn an einer zwei Metalle enthaltenden Elektrode Gleichgewicht mit dem Elektrolyten herrscht, so müssen die osmotischen Arbeiten der isothermen Transporte der einen Ionenart in den Elektrolyten und der anderen Ionenart in die metallische Mischung einander gleich sein, also

$$\frac{RT}{n_1 F} \cdot \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2 F} \cdot \ln \frac{P_2}{p_2} = 0.$$

P_1 und P_2 sind die partiellen Lösungstensionen beider Metalle in der metallischen Mischung, p_1 und p_2 die partiellen osmotischen Drucke beider Ionenarten im Elektrolyten. Wenn die Wertigkeiten

¹⁾ W. NERNST, Z. phys. Chem. **22** (1897), 539; vgl. auch G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 267 und Archiv f. Eisenhüttenwesen **5** (1931/1932), 71.

beider Ionenarten einander gleich sind, $n_1 = n_2 = n$, so kann man auch schreiben

$$\frac{R T}{n F} \cdot \left(\ln \frac{P_1}{P_2} - \ln \frac{p_2}{p_1} \right) = 0,$$

also

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_2}{p_1}. \quad (3)$$

Nimmt man an, daß für die partiellen Lösungstensionen das Gesetz der Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen gilt, so ist

$$P_1 = (P_1) \cdot (1 - x_m)$$

und

$$P_2 = (P_2) \cdot x_m,$$

wo (P_1) und (P_2) die Lösungstensionen der beiden unvermischten Metalle in jedem ihrer Salze bedeuten. Für die osmotischen Partialdrucke gelten

$$p_1 = k \cdot (1 - x_e)$$

und

$$p_2 = k \cdot x_e.$$

Führt man diese Werte in (3) ein, so ergibt sich die Gleichung (2)

$$\frac{(P_2)}{(P_1)} = \frac{x_e \cdot (1 - x_m)}{(1 - x_e) \cdot x_m},$$

in welcher (P_2) die Lösungstension des Metalles mit dem Molenbruch x_m und (P_1) die des Metalles mit dem Molenbruch $(1 - x_m)$ sind. Beide Lösungstensionen bedeuten die der reinen Metalle in ihren reinen Salzen. Ihr Quotient ist gleich der Konstante des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{(P_2)}{(P_1)} = k. \quad (4)$$

Die galvanische Spannungsdifferenz $\Delta \pi$ in Volt für die beiden Metalle in ihren beiden Salzen mit gleichnamigem Anion bei gleicher Wertigkeit der Metalle ist

$$\Delta \pi = \frac{R T}{n F} \cdot \ln \frac{(P_2)}{(P_1)} = \frac{R T}{n F} \cdot \ln k. \quad (5)$$

Man kann also aus der Massenwirkungskonstante k die Spannungsdifferenzen $\Delta \pi$ beider Metalle berechnen, die in ihre flüssigen Salze tauchen, oder umgekehrt aus dem $\Delta \pi$ -Wert den k -Wert. Dabei ist zu beachten, daß (P_2) und (P_1) ihre Werte mit der Natur des Anions in den Salzen beider Metalle ändern.

Die thermodynamische Theorie der galvanischen Ketten gibt die Beziehung

$$\Delta \pi = \frac{-Q}{23,05} + T \cdot \frac{d \Delta \pi}{dT}, \quad (6)$$

wo Q die Reaktionswärme beim Ersatz eines Grammäquivalentes des einen Metalles in einem flüssigen Salz durch das andere Metall bezeichnet.

Solange das zweite Glied der Gleichung (6) vernachlässigt werden darf, kann man also aus dem Q -Wert den $\Delta \pi$ -Wert berechnen und ihn mit dem aus der Massenwirkungskonstante k berechneten $\Delta \pi$ -Wert vergleichen.

Im folgenden werden die Beziehungen der Werte Q , π und k an den vorliegenden Erfahrungstatsachen geprüft.

Über die Temperaturabhängigkeit der Metall-Salz-Gleichgewichte ist auf die Arbeit von F. KÖRBER und W. OELSEN¹⁾ zu verweisen.

2. Die Bildungswärmen der Salze in wäßrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Spannung ihrer Metalle

Trägt man die Bildungswärmen U gelöster Chloride pro Grammäquivalent des Metalles für 20° auf in Abhängigkeit von der Span-

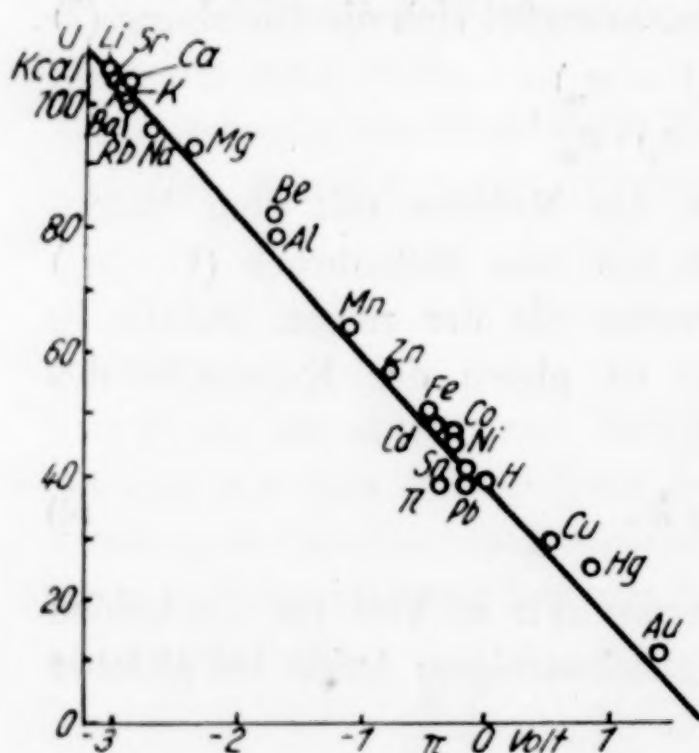


Fig. 1. Bildungswärmen gelöster Chloride und galvanische Spannungen in wäßrigen Salzlösungen.

nung π der betreffenden Metalle in ihren 1 normalen Salzlösungen, gemessen gegen die Wasserstoffelektrode, so ergibt sich aus Fig. 1 hierfür eine lineare Abhängigkeit. Die Neigung dieser Geraden ist $\frac{\Delta U}{\Delta \pi} = -21,8$. Die Differenz der Bildungswärmen zweier gelöster Chloride pro Grammäquivalent, ΔU , ist gleich dem Werte Q in der Gleichung (6). Wenn das zweite Glied der Gleichung (6) zu vernachlässigen ist, so sollte $\frac{\Delta U}{\Delta \pi} =$

$-23,05$ sein, während die Gerade

in Fig. 1 die Neigung $-21,8$ hat. Die Punkte für die einzelnen Metalle weichen von der Geraden um höchstens 5 kcal oder 0,2 Volt ab. Diese Abweichungen können noch innerhalb der

¹⁾ F. KÖRBER u. W. OELSEN, Mitt. K. W. Inst. f. Eisenforsch. **14** (1932), 119.

Fehlergrenzen der Bestimmungen, besonders der Bildungswärmen der Salze, liegen.

Auch die Bildungswärmen von in Wasser gelösten Salzen mit anderen Anionen sind in erster Annäherung lineare Funktionen von π . Fig. 2 zeigt das für die Sulfate. In Tabelle 1 sind die $\frac{\Delta U}{\Delta \pi}$ -Werte

Tabelle 1

Salzreihe		$\frac{\Delta U}{\Delta \pi}$
HF	Fluoride	25,4
HCl	Chloride	21,8
HBr	Bromide	22,3
HJ	Jodide	21,1
H ₂ Se	Selenide	20,5
HClO	Hypochlorite	20,4
HClO ₃	Chlorate	23,2
HClO ₄	Perchlorate	21,1
HBrO	Hypobromite	19,5
HBrO ₃	Bromate	20,9
HJO ₃	Jodate	21,2
HJO ₄	Perjodate	19,3
H ₂ SO ₃	Sulfite	21,9
H ₂ SO ₄	Sulfate	23,4
H ₂ S ₂ O ₆	Dithionate	21,8
H ₂ S ₂ O ₈	Persulfate	21,2
H ₂ S ₂ O ₃	Thiosulfate	21,4
H ₂ S ₄ O ₆	Tetrathionate	21,2
H ₂ S ₅ O ₆	Pentathionate	21,2
H ₂ SeO ₃	Selenite	21,1
H ₂ SeO ₄	Seleniate	21,4
HNO ₂	Nitrite	24,7
HNO ₃	Nitrate	24,7
H ₃ PO ₄	Orthophosphate	20,2
H ₃ AsO ₄	Arseniate	19,9
H ₂ CO ₃	Carbonate	20,0
HCNO	Cyanate	21,7
HCNS	Sulfocyanate	21,7
HCOOH	Formiate	21,7
CH ₃ COOH	Acetate	22,2
(COOH) ₂	Oxalate	21,7
HCN	Cyanide	17,2
H ₂ S	Sulfide	17,3
H ₂ O	Oxyde	17,8
Mittelwert		21,2

für verschiedene Salzreihen angegeben. Es sind die Mittelwerte der Quotienten, die erhalten wurden, indem die Differenzen der Bildungswärmen der gelösten Salze¹⁾ minus der Bildungswärmen der gelösten Säuren pro Grammäquivalent dividiert wurden durch die Span-

¹⁾ Wenn ungleiche Angaben über die Bildungswärmen vorlagen, so wurden die im Chemikerkalender 1930 ausgewählten Werte bevorzugt.

nungen der betreffenden Metalle. Von den meisten Salzreihen sind nur die Bildungswärmen der Na- oder K-Salze bekannt. Die Neigungen der Geraden betragen im Mittel $\frac{\Delta U}{\Delta \pi} = -21,2 \pm 4,2$.

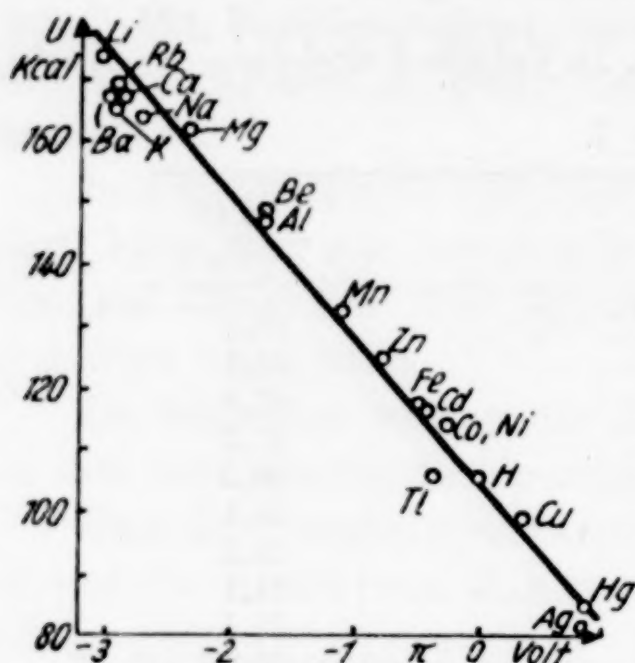


Fig. 2. Bildungswärmen gelöster Sulfate und galvanische Spannungen in wäßrigen Salzlösungen

Eine noch stärkere Abweichung von diesem Wert zeigen die Cyanide, Sulfide und Oxyde.

Trägt man anstatt der Bildungswärmen der gelösten Salze die Bildungswärmen der festen, wasserfreien Salze in Abhängigkeit von der Spannung der Metalle in wäßrigen Salzlösungen auf, so findet man Abweichungen von der Geraden bis zu 20 kcal bzw. 1 Volt, und noch wesentlich größer sind die Abweichungen bei den Oxyden und Sulfiden. Auch die Reihenfolgen dieser Bildungs-

wärmen entsprechen häufig nicht der Reihenfolge der Metalle in der Spannungsreihe.

3. Die Bildungswärmen der festen Salze in Abhängigkeit von der Spannung der Metalle in den flüssigen Salzen

Über die Spannungen von Metallen in ihren flüssigen Salzen liegen nur bezüglich der Chloride, Bromide und Jodide Angaben vor¹⁾, hauptsächlich nach Messungen von G. DEVOTO²⁾, R. LORENZ³⁾ und K. JELLINEK.⁴⁾ Diese Spannungen wurden an Ketten gemessen, in denen eine Halogenelektrode und eine Elektrode vom geschmolzenen Metall in das flüssige Halogenid tauchten oder zwei geschmolzene Metallelektroden in ihren Salzen gegeneinander geschaltet waren.

¹⁾ Eine von G. DEVOTO stammende Tabelle (Atti del III Congresso nat. di chim. pura ed applic. Firenze 1929, VII, 322) ist wiedergegeben bei K. JELLINEK, Lehrbuch d. physikal. Chemie IV, S. 613, Stuttgart 1933.

²⁾ G. DEVOTO, Gazz. chim. ital. **57** (1927), 836; **58** (1928), 360; **59** (1929), 591 u. 708.

³⁾ R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze III, Halle 1906; Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 340 u. 253; **183** (1929), 81.

⁴⁾ K. JELLINEK u. R. ULOTH, Z. phys. Chem. **119** (1926), 161.

Fig. 3 zeigt die Bildungswärmen pro Grammäquivalent der festen Chloride bei 20° in Abhängigkeit von den Spannungen der Metalle in ihren flüssigen Chloriden bei 700°, bezogen auf die Wasserstoffelektrode. Obgleich die Bildungswärmen nicht auf 700° umgerechnet sind, betragen die Abweichungen von der Geraden nicht mehr als 5 kcal oder 0,2 Volt. Die Neigung der Geraden, $\frac{\Delta U}{\Delta \pi}$, beträgt nicht $-23,0$, sondern $-28,2$, weil die Änderung der Bildungswärme mit der Temperatur nicht berücksichtigt wurde.

Auch für die Bromide und Jodide hängen die Bildungswärmen linear von der Spannung ab. Für die Bromide ist $\frac{\Delta U}{\Delta \pi} = -25,1$, für die Jodide $= -26,9$.

Die lineare Abhängigkeit der Bildungswärmen von den Spannungen gilt, obgleich das Glied $T \cdot \frac{d \Delta \pi}{d T}$ der Gleichung (6) nicht berücksichtigt wurde.

Die Änderung der Spannung der Metalle Pb, Cd, Mg und Zn in ihren geschmolzenen Chloriden mit der Temperatur, $\frac{d \pi}{d T}$, geben R. LORENZ und H. VELDE an.¹⁾ Sie beträgt, unabhängig von der Temperatur, für:

$$\text{Pb in PbCl}_2: \frac{d \pi}{d T} = 6,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{^\circ \text{C}},$$

$$\text{Cd in CdCl}_2: \frac{d \pi}{d T} = 6,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{^\circ \text{C}},$$

$$\text{Mg in MgCl}_2: \frac{d \pi}{d T} = 6,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{^\circ \text{C}},$$

während die Spannung von Zn in ZnCl₂ eine parabolische Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Die $\frac{d \pi}{d T}$ -Werte sind für Pb, Cd und Mg fast gleich, diese drei Metalle würden also bei 700° ein Potential besitzen, das um etwa 0,45 Volt geringer ist als bei 20°, und etwa von der gleichen Größe ist die Spannungsänderung des Zn in ZnCl₂.

¹⁾ R. LORENZ u. H. VELDE, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 81.

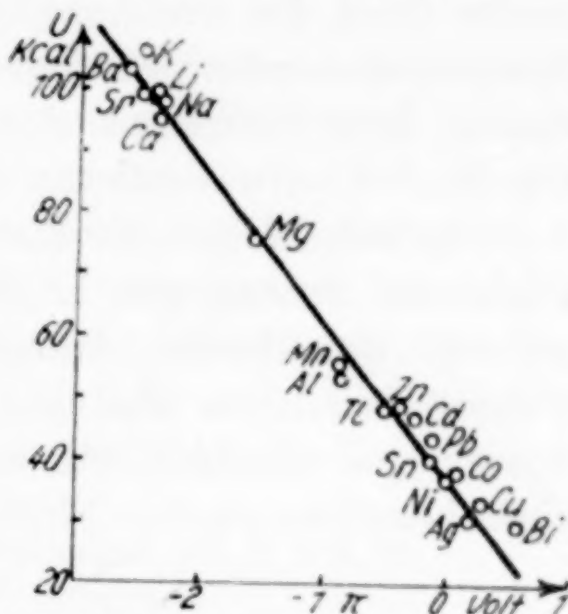


Fig. 3. Bildungswärmen fester Chloride und galvanische Spannungen in geschmolzenen Chloriden

Es werden also in diesen Fällen die Differenzen der Spannungsänderungen, $\frac{d \Delta \pi}{d T}$, nahezu Null werden. Wenn diese Voraussetzung für alle Metalle zutrifft, so kann man in erster Annäherung das zweite Glied der Gleichung (6) vernachlässigen. Bei Erhöhung der Temperatur werden sich wohl die Spannungen π der einzelnen Metalle ändern, ihre Differenzen $\Delta \pi$ aber nur wenig, und die Gerade der Fig. 3 wird im wesentlichen nur eine Parallelverschiebung erfahren.

Die Reihenfolgen der Bildungswärmen stimmen mit den Reihenfolgen der Spannungen in den geschmolzenen Halogeniden im allgemeinen gut überein. Ausnahmen bilden die Alkali- und Erdalkalimetalle, bei denen aber sowohl die Bildungswärmen als auch die Spannungen einander sehr nahe liegen, so daß hier die Meßfehler einen besonders starken Einfluß haben. In Tabelle 2 sind die Metalle

Tabelle 2¹⁾

Jodide			Bromide			Chloride			Fluoride		Spannungsreihe in wäßrigen Elektrolyten	
Metall	<i>U</i>	π	Metall	<i>U</i>	π	Metall	<i>U</i>	π	Metall	<i>U</i>	Metall	π
K	80,1	− 2,49	K	95,3	− 2,49	*K	105,6	− 2,48	Li	144,7	Li	− 3,02
Ba	72,2	− 2,30	Ba	90,1		Ba	102,5	− 2,58	Ca	144,7	Ba	− 2,96
Li	71,2		Li	87,1	− 2,40	Sr	98,8	− 2,50	Sr	144,6	Sr	− 2,94
Na	69,1	− 2,30	Na	85,8	− 2,34	Li	98,7	− 2,37	Ba	140,8	K	− 2,92
*Sr	68,0	− 2,43	*Sr	85,4	− 2,41	Na	97,7	− 2,31	Na	136,6	Ca	− 2,90
Ca	64,0		Ca	81,0	− 2,25	*Ca	95,5	− 2,34	K	134,5	Na	− 2,71
Mg	42,4	− 1,49	Mg	60,8		Mg	75,5	− 1,57	Mg	132,1	Mg	− 2,35
(Mn)		− 0,91	(Mn)		− 0,83	Mn	56,0	− 0,85	Al	110,5	Al	− 1,69
Tl	30,1	− 0,90	Al	41,3	− 0,81	Al	53,7	− 0,85	Zn	96,3	Mn	− 1,1
Zn	25,4		Tl	41,3	− 0,69	Tl	48,6	− 0,43	Mn	85,4	Zn	− 0,76
											Cr	− 0,56
Cd	24,9	− 0,56	Zn	39,2		Zn	48,6	− 0,41			Fe	− 0,44
Al	23,4		Cd	37,6	− 0,46	Cd	46,9	− 0,26	Cd	81,1	Cd	− 0,40
Pb	20,9	− 0,35	Pb	33,2	− 0,32	Pb	42,8	− 0,12	Co	80,3	Tl	− 0,34
						Fe	41,0		Pb	77,9	Co	− 0,25
			*Co	31,9	− 0,00	Sn	40,4	− 0,11	Fe	77,1	Ni	− 0,25
			Sn	30,7	− 0,26	Co	38,2	+ 0,06			Sn	− 0,14
Cu	16,3	− 0,29				Ni	37,2	+ 0,01	Cr	76,0	Pb	− 0,13
*Ag	15,0	− 0,37	Cu	25,0	− 0,06	Cu	32,9	+ 0,30			Bi	+ 0,2
(Co)		− 0,04	*Ag	24,0	− 0,09	*Ag	30,6	+ 0,20	Ag	46,7	Cu	+ 0,52
(Bi)		+ 0,1	(Bi)		+ 0,4	Bi	30,2	+ 0,6			Ag	+ 0,81

in der Reihenfolge der Bildungswärmen *U* ihrer Halogenide bei 20° geordnet, und daneben sind die Spannungen π der Metalle in den

¹⁾ Wenn ungleiche Angaben über die Bildungswärmen vorlagen, so wurden die im Chemikerkalender 1930 ausgewählten Werte bevorzugt.

geschmolzenen Salzen bei 700° angegeben. Die Abweichungen in den Reihenfolgen der Spannungen von denen der Bildungswärmen sind durch Sterne bezeichnet; sie liegen meist in den Grenzen der Bestimmungsfehler. Eingeklammert sind die Metalle, wenn die Bildungswärmen der Salze unbekannt sind.

Die Spannungsreihen der Metalle in ihren Salzen mit verschiedenen Anionen sind untereinander nicht ganz gleich. Vergleicht man sie mit der Spannungsreihe der Metalle in den in Wasser gelösten Salzen, so sieht man, daß Tl in den geschmolzenen Halogeniden unedler ist als Zn, während Fe, Co und Ni edler sind als Pb und Bi edler ist als Ag, und in den Jodiden wird das Al edler als Cd. Die Reihenfolge der Bildungswärmen der Erdalkali- und Alkalifluoride ist von denen der übrigen Halogenide unterschieden.

4. Die Gleichgewichte der flüssigen Mischungen von K und Na mit den Mischungen ihrer Halogenide

Diese Gleichgewichte sind von E. RINCK¹⁾ bestimmt worden. Die flüssigen Mischungen der Salze unter denen der Metalle wurden 20—30 Minuten bei den Versuchstemperaturen in einem geschlossenen Eisenrohr geschüttelt, das waagrecht in einem elektrischen Ofen lag. Durch Eintauchen des Rohres in kaltes Wasser wurden die Gleichgewichte eingefroren, und der K- und Na-Gehalt beider Phasen wurde bestimmt.

Die Verteilung der beiden Metalle in ihren Mischungen und ihren Halogeniden läßt sich innerhalb der Bestimmungsfehler durch das ideale Massenwirkungsgesetz wiedergeben. Fig. 4 gibt eine Übersicht der Resultate von E. RINCK. Die Mischung der Jodide ist sehr viel reicher an K, als die metallische Mischung von K und Na, das Na ist also im Vergleich zum K in Gegenwart des Jodions viel edler; durch das Bromion wird das Na weniger edel, und noch weniger edel durch das Chlorion. In Gegenwart des

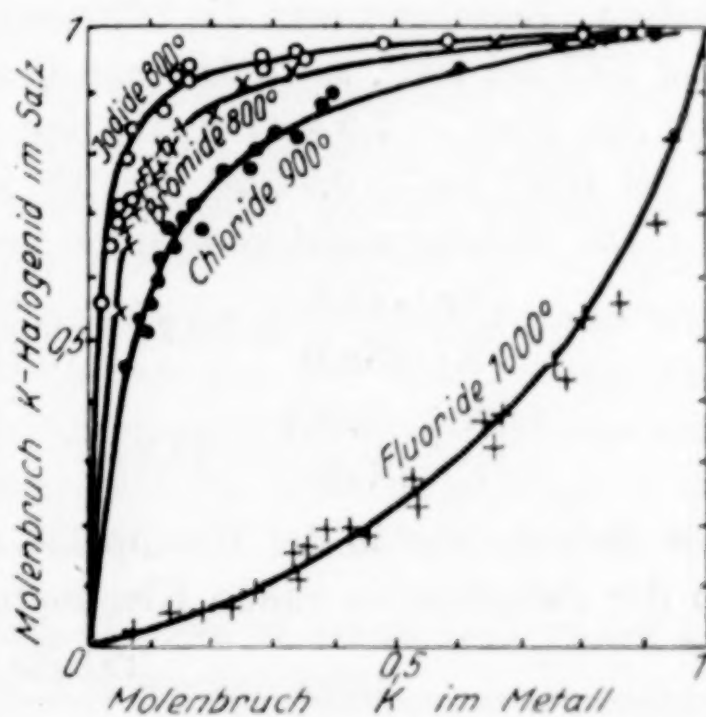


Fig. 4. Gleichgewichte von K und Na mit ihren Halogeniden

¹⁾ E. RINCK, Ann. Chim. (X) 18 (1932), 395.

Fluorions kehrt sich dann diese Beziehung um, das K ist in der metallischen Mischung reichlicher vorhanden als in der Schmelze der Fluoride. Die Möglichkeit dieser Umkehrung läßt sich aus den Bildungswärmen der Halogenide ableiten.

Im folgenden werden die Spannungsdifferenzen $\Delta \pi$ des K und Na mit Hilfe der Gleichungen (5) und (6) berechnet aus den Reaktionswärmen Q und den Gleichgewichtskonstanten k .

Tabelle 3

	U_1 kcal		U_2 kcal	$Q = U_1 - U_2$ kcal
NaJ	69,1	KJ	80,1	-11,0
NaBr	95,3	KBr	85,8	- 9,5
NaCl	97,7	KCl	105,6	- 7,9
NaF	136,6	KF	134,5	+ 2,1

Die Bildungswärmen U der Halogenide des K und Na bei 20° und ihre Differenzen Q sind in Tabelle 3 angegeben. Zur Berechnung von $\Delta \pi$ müßte man aber die Q -Werte bei den Versuchstemperaturen von E. RINCK, 800, 900 und 1000°, haben. Da aber nach RINCK die Gleichgewichte von der Temperatur sehr wenig beeinflußt werden, so können auch die Q -Werte sich mit der Temperatur nicht stark ändern. Berechnet man die Differenz der Bildungswärmen von NaCl und KCl bei 900°, so findet man Q zu - 8,5 kcal, während sich für 20° der Wert - 7,9 kcal ergab, und für die Fluoride berechnet sich Q bei 1000° zu + 0,9 kcal, bei 20° zu + 2,1 kcal.

Die Gleichgewichtskonstanten nach RINCK sind folgende:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{Na}] \cdot (\text{KJ})}{[\text{K}] \cdot (\text{NaJ})} &= 56,2, & \frac{[\text{Na}] \cdot (\text{KCl})}{[\text{K}] \cdot (\text{NaCl})} &= 11,5, \\ \frac{[\text{Na}] \cdot (\text{KBr})}{[\text{K}] \cdot (\text{NaBr})} &= 28,9, & \frac{[\text{Na}] \cdot (\text{KF})}{[\text{K}] \cdot (\text{NaF})} &= 0,29. \end{aligned}$$

Die Molenbrüche in der Metallphase sind hier, wie üblich, in eckige, in der Salzphase in runde Klammern gesetzt.

Tabelle 4

Gleichgewicht von K und Na mit ihren	$\Delta \pi$ in Volt		
	$\Delta \pi = \frac{R T}{n F} \cdot \ln k$	$\Delta \pi = - \frac{Q}{23,0}$	$\Delta \pi$ nach DEVOTO ¹⁾
Jodiden	- 0,43	- 0,48	- 0,23
Bromiden	- 0,36	- 0,41	- 0,25
Chloriden	- 0,25	- 0,43	- 0,17
Fluoriden	+ 0,136	+ 0,091	—

¹⁾ L. CAMBI u. G. DEVOTO, Gazz. chim. ital. 57 (1927), 836.

Aus den Q -Werten in Tabelle 3 und aus den k -Werten wurden die $\Delta\pi$ -Werte der Tabelle 4 berechnet. Bei der Berechnung von $\Delta\pi$ aus Q wurde wieder das Glied $T \cdot \frac{d\Delta\pi}{dT}$ der Gleichung (6) nicht berücksichtigt. Da bei den Metallen, für welche die Änderung ihrer Spannung in den geschmolzenen Chloriden bestimmt worden ist, $\frac{d\pi}{dT}$ nahezu gleich ist¹⁾, wird in den meisten Fällen die Änderung der Differenz $\Delta\pi$ mit der Temperatur sehr klein sein und daher in erster Annäherung vernachlässigt werden dürfen. Die letzte Spalte der Tabelle 4 enthält die Spannungsdifferenzen, die sich aus den Messungen von DEVOTO²⁾ (vgl. Tabelle 2) ergeben.

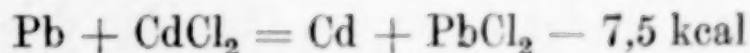
Vergleicht man die aus den Gleichgewichtskonstanten k und den Differenzen der Bildungswärmen, Q , berechneten Spannungen miteinander, so sind sie innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen, aus denen sie abgeleitet wurden, einander gleich, und die Differenzen betragen nicht mehr als 0,1 Volt. Auch sind diese Werte von derselben Größenordnung, wie die von DEVOTO direkt gemessenen.

Auch die Tatsache, daß K aus KF durch Na verdrängt wird, während aus den anderen Halogeniden Na durch K verdrängt wird, ergibt sich aus den entsprechenden Bildungswärmen.

Außer den Gleichgewichten mit Halogenidschmelzen hat RINCK auch das Gleichgewicht $\text{Na} + \text{KOH} = \text{K} + \text{NaOH} \pm 0,0 \text{ kcal}$ untersucht. In diesem Gleichgewicht sind die beiden Metalle, entsprechend den gleichen Bildungswärmen der beiden Hydroxyde ($U = 102,7$), fast zu gleichen Teilen im Metall und in der Hydroxydschmelze verteilt ($k = 0,5$), das K ist etwas edler als das Na. Eine geringe Abweichung vom idealen Massenwirkungsgesetz erklärt der Verfasser mit dem Einfluß von Nebenreaktionen, wie $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$, oder $2\text{Na} + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{K} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

5. Die Gleichgewichte der flüssigen Mischungen von Pb und Cd sowie Pb und Ag mit ihren Chloriden, Bromiden und Jodiden

Das Gleichgewicht



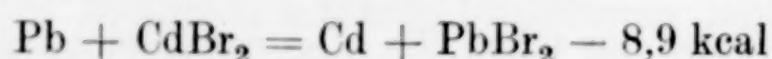
untersuchten F. KÖRBER und W. OELSEN.³⁾ Diese Untersuchung

¹⁾ R. LORENZ u. H. VELDE, l. c.

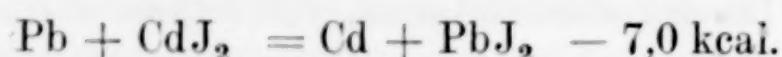
²⁾ L. CAMBI u. G. DEVOTO, l. c.

³⁾ F. KÖRBER u. W. OELSEN, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch. 14 (1932), 119.

wiederholten D. HEWSKYJ und K. JELLINEK¹⁾ und ergänzten sie durch die Untersuchung der Gleichgewichte



und



Die Gleichgewichte gehorchen dem idealen Massenwirkungsgesetz gut. Die Massenwirkungskonstanten k ändern sich stark mit der Temperatur und ergaben folgende Werte:

Chloride bei 600°	37,5 ²⁾ bzw. 39 ¹⁾ ,
Bromide bei 600°	41,2 ¹⁾ ,
Chloride bei 500°	70,0 ²⁾ ,
Jodide bei 500°	110. ¹⁾

Die Gleichgewichte scheinen demnach von der Art der Anionen fast unabhängig zu sein. Das ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß die Differenzen der Bildungswärmen, die schon bei 20° wenig voneinander verschieden sind, sich bei Steigerung der Temperatur auf 500 und 600° noch mehr einander angleichen.

Tabelle 5

Gleichgewicht von Pb und Cd mit ihren	$\Delta \pi$ in Volt			
	Temp. in ° C	$\Delta \pi = \frac{R T}{2 F} \cdot \ln k$	$\Delta \pi = - \frac{Q}{2 \cdot 23}$	$\Delta \pi$ nach LORENZ ³⁾
Chloriden	600	— 0,14	— 0,15	— 0,21
Bromiden	600	— 0,14	— 0,20	— 0,14
Chloriden	500	— 0,15	— 0,15	— 0,21
Jodiden	500	— 0,15	— 0,16	— 0,14

Die in Tabelle 5 angegebenen, aus Q und k berechneten Spannungsdifferenzen des Cd und Pb in den Halogeniden zeigen befriedigende Übereinstimmung und weichen von den durch R. LORENZ³⁾ direkt bestimmten Werten (vgl. Tabelle 2) nicht wesentlich ab.

HEWSKYJ und JELLINEK untersuchten auch die Gleichgewichte von Pb und Ag mit ihren Chloriden, Bromiden und Jodiden. Sie fanden, daß diese Gleichgewichte abhängig sind von der Natur der Anionen, und zwar ist das Ag in den Chloriden dem Pb gegenüber am edelsten, in den Jodiden am wenigsten edel. Dieser Befund steht im Einklang mit den in Tabelle 2 angegebenen Werten von

¹⁾ D. HEWSKYJ u. K. JELLINEK, Z. Elektrochem. **39** (1933), 444.

²⁾ F. KÖRBER u. W. OELSEN, I. c.

³⁾ R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze III, Halle 1906.

R. LORENZ, nach denen die Differenz der Spannungen beider Metalle bei 700° in den Jodiden 0,02 Volt, in den Bromiden 0,23 Volt und in den Chloriden 0,32 Volt beträgt.

6. Die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Affinität zum Schwefel

Von zwei Metallen wird dasjenige edler sein und aus seinem geschmolzenen Sulfid vom anderen Metall verdrängt werden, dessen Sulfid eine kleinere Bildungswärme besitzt. Tabelle 6 enthält für einige Metalle die Bildungswärmen ihrer Sulfide. Die Bildungswärmen der Sulfide des Mn, Zn und Al liegen sehr nahe beieinander, ebenso die Bildungswärmen der Sulfide des Cd, Fe, Bi, Sn, Pb und Cu. Deshalb, und weil die Fehler der Bildungswärmen sehr erheblich sind, kann auf Grund der Tabelle 6 kaum etwas über die Reihenfolge der Affinitäten ausgesagt werden.

Tabelle 6

Sulfid	Bildungswärme kcal	Sulfid	Bildungswärme kcal
MgS	79,4	CoS	unbekannt
MnS	44,4—45,6	NiS	unbekannt
$\frac{1}{3}$ Al ₂ S ₃	41,3	$\frac{1}{3}$ Bi ₂ S ₃	22,4
ZnS	42,1	SnS	20,5
CrS	unbekannt	PbS	18,4—20,9
$\frac{1}{2}$ MoS ₂	unbekannt	Cu ₂ S	18,3
CdS	19,8—34,0	Ag ₂ S	3,9—9,1
FeS	18,0—23,1	—	—

Eine qualitative Bestimmung der Reihenfolge der Affinitäten kann aber durch die Aufnahme von Erhitzungskurven pulverförmiger Metalle mit Sulfiden ausgeführt werden. Reaktionen pulverförmiger Gemische im festen Zustand, bei denen sich keine Gase entwickeln, vollziehen sich nur nach der Richtung, in der Wärme entwickelt wird¹⁾, und diese Wärmeentwicklung kann auf den Erhitzungskurven beobachtet werden. Erhitzt man also ein Metall mit dem Sulfid eines anderen Metalles, und ist auf der Erhitzungskurve eine Wärmeentwicklung zu beobachten, so ist das ein Beweis dafür, daß bei der Temperatur des Reaktionsbeginnes das vor der Reaktion vorhandene Sulfid eine kleinere Bildungswärme hat als das entstehende Sulfid, und daß das vorher freie Metall unedler ist als das verdrängte. Ist aber keine Wärmeentwicklung zu beobachten, so ist das noch kein Beweis dafür, daß das freie Metall edler ist, denn das Eintreten der

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 89.

Reaktion kann behindert sein, oder die Wärmetönung kann so klein sein, daß sie auf der Erhitzungskurve nicht zu beobachten ist.

Die innig miteinander verriebenen, gepulverten Metalle und Sulfide (je etwa 3 g) wurden in einem Röhrentiegel im elektrischen Ofen erhitzt und die mit einem Pt-PtRh-Thermoelement gemessene Temperatur alle 10 Sekunden abgelesen.

In der Tabelle 7 sind die Metall-Sulfidgemische verzeichnet, deren Erhitzungskurven aufgenommen wurden. Die mit + bezeichneten Gemenge begannen bei den unter dem Pluszeichen angegebenen Temperaturen unter Wärmeentwicklung zu reagieren, die mit Null bezeichneten entwickelten beim Erhitzen bis 1000° keine Wärme. Ein Stern bedeutet, daß die Reaktion erst oberhalb des

Tabelle 7

[illegible]

Schmelzpunktes des reagierenden Metalles eintrat; es handelt sich hierbei meist um Mischungen, in denen die Metalle grobkörnig waren.

Die Reihenfolge der Metalle in Tabelle 7 gibt angenähert die Reihenfolge ihrer Affinität zum Schwefel wieder. Eine Einschränkung liegt darin, daß die Reaktionen sich bei verschiedenen Temperaturen zwischen 200 und 880° vollzogen. Jedes Metall in der Reihe der Tabelle 7 ist unedler als die ihm folgenden, und jedes Sulfid hat eine größere Bildungswärme als die Sulfide rechts von ihm.

Diese Reihenfolge stimmt mit der Spannungsreihe der Metalle in ihren Halogeniden und mit der Spannungsreihe der Metalle in ihren wäßrigen Salzlösungen (Tabelle 2) nicht ganz überein. Sn und Cu sind in den Sulfiden unedler als Ni, Co und Pb.

Cu ist in den geschmolzenen Halogeniden und in den wäßrigen Salzlösungen bedeutend edler als Fe ($\Delta U = 10-20$ kcal, $\Delta \pi =$ fast 1 Volt), in den Sulfiden ist es fast ebenso unedel wie Fe, und die Bildungswärmen des festen FeS und Cu₂S unterscheiden sich nur wenig voneinander. Wenn die Schmelzwärme des Cu₂S kleiner ist als die des FeS, so kann die Bildungswärme des Cu₂S bei höheren Temperaturen größer werden als die des FeS, und dann wird das Fe in der Sulfidschmelze edler als das Cu. Die Schmelzwärmen der beiden Sulfide sind bisher nicht bestimmt worden. Die Haltezeit auf der Abkühlungskurve beim Kristallisieren des Cu₂S beträgt bei gleichen Gewichtsmengen und Abkühlungsgeschwindigkeiten etwa $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$ der entsprechenden Haltezeit des FeS, die molekulare Schmelzwärme des Cu₂S beträgt also etwa $\frac{1}{2}-\frac{2}{3}$ von der des FeS. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß die Bildungswärme des flüssigen Cu₂S größer ist als die des flüssigen FeS. Dafür sprechen auch folgende Tatsachen. In einer Schmelze der beiden Sulfide über einer Schmelze von Fe und Cu bei etwa 1300° ist in der Sulfidphase etwas mehr Cu vorhanden als Fe, in der Metallphase etwas weniger.¹⁾ Auch die Durchschnittsanalysen von Meteoriten und ihren Troilit-(FeS-)Einschlüssen²⁾, sowie von der Eisensau und dem Kupferstein der Mansfelder Hochöfen³⁾ zeigen, daß in diesen Fällen in der Sulfidphase mehr Kupfer vorhanden ist als in der Metallphase.

Nach der Tabelle 7 sollten Ag und Pb in das Eisen und nicht in das FeS gehen. In Wirklichkeit ist die Verteilung dieser Metalle die umgekehrte.²⁾³⁾ Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen,

¹⁾ G. TAMMANN u. H. BOHNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 161.

²⁾ I. u. W. NODDACK, Naturwiss. **18** (1930), 761.

³⁾ A. CISSARZ u. H. MORITZ, Metallwirtsch. **12** (1933), 131.

daß Ag und Pb sich in flüssigem Fe sehr wenig lösen. Auch Sn und Bi wurden von I. und W. NODDACK¹⁾ in den Meteoriten vorwiegend im FeS gefunden, während die Mansfelder Analysen²⁾ die umgekehrte Verteilung angeben. V. M. GOLDSCHMIDT³⁾ fand das Sn in den Meteoriten aber vorwiegend im Fe, entsprechend der Tabelle 7. Das Bi könnte nach den in Tabelle 6 angegebenen Bildungswärmen unedler sein als Fe, nach Tabelle 7 ist es aber viel edler als Fe.

Zusammenfassung

Die Abhängigkeit der Metall-Salz-Gleichgewichte von der Art der Anionen ergibt sich aus ihren Bildungswärmen, und diese sind annähernd proportional den Spannungen der Metalle in den geschmolzenen Salzen. Man kann daher, auch ohne die betreffenden Gleichgewichte bestimmt zu haben, angenähert aussagen, welches Metall das andere aus der Salzphase verdrängt. Wenn die Bildungswärmen der Salze und die Spannungen der Metalle, wie bei den Schwermetallen, voneinander wenig unterschieden sind, so sind diese Voraussetzungen nicht sicher. Es bleibt aber immer die Regel bestehen, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle sehr viel unedler sind als die Schwermetalle.

Beispiele für den besonders starken Einfluß des Anions auf die Metall-Salz-Gleichgewichte sind:

1. Das K ist in den Fluoriden edler als das Na, in den anderen Halogeniden ist es unedler.
2. Pb ist in den Chloriden und Bromiden viel unedler als Ag, in den Jodiden ist es fast ebenso edel wie das Ag.
3. Cu ist in seinen wäßrigen Salzlösungen und geschmolzenen Halogeniden erheblich edler als Fe, während in den Sulfiden dieser Unterschied fast verschwindet.

¹⁾ I. u. W. NODDACK, l. c.

²⁾ A. CISSARZ u. H. MORITZ, l. c.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. (1933), 278.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1933.

Nachtrag zu der Arbeit: „Atom-, Schmelz- und Umwandlungswärmen von Gallium, Indium und Thallium“

Von W. A. ROTH, INGR. MEYER und H. ZEUMER¹⁾

Eine Nachrechnung der spezifischen Wärmen und der Schmelzwärme von Gallium mit neueren Zahlen für die spezifische Wärme der Stahllampulle hat die Werte für Gallium ein wenig geändert. Ferner hat der eine von uns inzwischen die Arbeit von UMINO²⁾ über Thallium einsehen können; wir möchten daher zu unserer Veröffentlichung einen kurzen Nachtrag bringen.

Sämtliche Zahlen für Indium bleiben unverändert.

Für Gallium ist die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 16,2° $0,0887 \pm 0,0005$, zwischen 42,2 und 15,4° $0,0918 \pm 0,0015$. Die Formel $C_p = 5,49_1 + 0,00314_7 \cdot T - 11644/T^2$ gibt die neuesten Daten für die wahre Atomwärme des festen Galliums zwischen $T = 100$ und 300° mit einer mittleren Abweichung von 0,07 wieder. Die spezifische Wärme des flüssigen Galliums konnte zwischen 21° und 100° konstant zu $0,0977 \pm 0,0014$ angenommen werden. Sie soll in einem anderen Zusammenhang nochmals genauer untersucht werden.

Der sicherste Wert für die Schmelzwärme des Galliums ist mit

$$- 19,16 \pm 0,01 \text{ cal/g,}$$

$$- 1,336 \pm 0,007 \text{ kcal/g-Atom} \quad \text{kaum verändert.}$$

Bei der Umwandlungswärme $\beta \rightarrow \alpha$ -Thallium war ein Rechenfehler unterlaufen; sie ist richtig $+ 0,40 \pm 0,01 \text{ cal/g, } + 0,082 \pm 0,002 \text{ kcal/g-Atom}$, die Schmelzwärme $- 5,04_0 \pm 0,01_2 \text{ cal/g, } - 1,03_0 \pm 0,0025 \text{ kcal/g-Atom}$. UMINO²⁾ gibt für die Umwandlungswärme $0,60 \text{ cal/g, } 0,12 \text{ kcal/g-Atom}$ an.³⁾ Unser Wert ist etwa das Mittel

¹⁾ W. A. ROTH, INGR. MEYER u. H. ZEUMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 309.

²⁾ S. UMINO, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **16** (1927), 781.

³⁾ Ich leite aus UMINO's Daten eine etwas kleinere Umwandlungswärme, eine etwas größere Schmelzwärme ab, so daß sich die Zahlen den unsrigen etwas mehr nähern. Da einige Versuche von UMINO herauszufallen scheinen, ist die Interpretation nicht ganz sicher. W. A. ROTH.

aus dem von UMINO kalorimetrisch und dem von WERNER thermodynamisch abgeleiteten und um 20% kleiner als der von SEEKAMP kalorimetrisch gefundene.

Unser Thallium war reiner als das von SEEKAMP (Umwandlungspunkt 227°, Schmelzpunkt 290° gegen 232,3 bzw. 302,5° bei uns) und das von UMINO untersuchte, welches neben 99,47% Tl 0,320% Ca, 0,131% Mg, 0,030% Fe und 0,087% Al, insgesamt 0,172 g-Atome Fremdmetall in 1000 g Thallium enthielt. Die Analyse geht mit dem von UMINO angegebenen hohen Umwandlungspunkt (232°) und Schmelzpunkt (303°) nicht zusammen: beide Temperaturen müßten infolge der Verunreinigungen merklich tiefer liegen. Zwischen Umwandlungs- und Schmelzpunkt (β -Thallium) finden wir so gut wie konstante spezifische Wärmen, UMINO stark ansteigende Werte. Der Anstieg ist kaum reell, sondern wohl durch Vorschmelzen vorgetäuscht, das früher und stärker auftritt als bei unserem reineren Metall. UMINO's Daten für die mittlere spezifische Wärme liegen durchweg höher als die unsrigen. Die Differenz steigt mit steigender Temperatur; sie beträgt bei 230° 0,0009, bei 260°, wo noch kein Vorschmelzen stört, 0,0012; bei 300° 0,0023 (Vorschmelzen!), für das flüssige Metall 0,0023. Die von UMINO angegebenen Verunreinigungen mit kleinerem Atomgewicht sollten die spezifische Wärme theoretisch um etwa 3%, d. h. um 0,0009—0,0011 erhöhen. Da UMINO die Substanz, auch wenn sie erheblich heißer als 100° war, direkt in das Kalorimeterwasser fallen ließ, sollte er infolge Verdunstung von Wasser mit steigender Temperatur steigende Wärmeverluste haben und in steigendem Maße zu kleine spezifische Wärme finden. Bei Thallium ist das Gegenteil der Fall.

Es ist beabsichtigt, die Schmelzwärme einiger weiterer niedrig schmelzender, reiner Metalle (wie Cd, Pb, Zn, Bi), die UMINO gemessen hat, mit besserer Methodik nachzuprüfen.

Braunschweig, den 4. Dezember 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1933.

Die Häufigkeit des Zirkoniums

Von G. v. HEVESY und K. WÜRSTLIN

CLARKE und WASHINGTON haben bei der Ermittlung der Häufigkeit der Hauptbestandteile der Eruptivgesteine den Mittelwert aus dem Ergebnis von über 5000 Gesteinsanalysen genommen. Die selteneren Bestandteile, wie das Zirkonium, wurden nur in einem Bruchteil der Gesteinsproben bestimmt; deshalb war bei der Ermittlung der Häufigkeit der selteneren Bestandteile der obige Weg nicht gangbar. Die genannten Forscher verfahren in solchen Fällen nach den folgenden drei verschiedenen Methoden:

a) Die Prozentgehalte der Gesteinsproben an Zirkon werden addiert und der so erhaltene Betrag durch die Gesamtzahl der analysierten Gesteinsproben dividiert. Diese Berechnung setzt voraus, daß, falls die Gesteinsanalyse keinen Zirkongehalt aufweist, auch kein Zirkon im Gestein vorhanden ist, eine offensichtlich unberechtigte Annahme, denn in sehr vielen Fällen wurde nach Zirkon gar nicht gesucht, in anderen das Element nicht gefunden.

b) Die Summen der Prozentgehalte an Zirkon werden addiert und die Summe durch die Zahl der Gesteine dividiert, in denen Zirkon festgestellt worden ist. — Während die zuerst besprochene Methode einen aus dem oben erwähnten Grunde zu niedrigen Wert für den durchschnittlichen Zirkongehalt der Gesteine liefert, führt die zweite Methode zu einem zu hohen Wert, denn in vielen Fällen wurde Zirkon gerade in solchen Gesteinen bestimmt, die einen abnormal hohen Gehalt an diesem Element aufweisen.

c) Um die in entgegengesetzter Richtung liegenden Fehler der zwei Methoden zu kompensieren, wird der Mittelwert der nach a) und b) berechneten Werte genommen.

Nach den drei verschiedenen Methoden berechnen CLARKE und WASHINGTON auf Grund von Zirkonanalysen von 631 Eruptivgesteinen den folgenden Zirkongehalt:

Prozentischer Gehalt an Zirkon von CLARKE und WASHINGTON
nach verschiedenen Methoden berechnet¹⁾:

a)	b)	c)
0,0067	0,052	0,029

Von diesen Werten geben CLARKE und WASHINGTON dem zweiten den Vorzug.

Die modernen analytischen Methoden gestatten den Zirkongehalt auch in an diesem Element ärmsten Gesteinen zu ermitteln und damit ist die Möglichkeit gegeben, zu einem zuverlässigen Wert über die Häufigkeit des Zirkoniums zu gelangen.

Um zu einem solchen Werte zu gelangen, haben wir den Zirkongehalt von 1184 Gesteinsproben bzw. Steinmeteoriten ermittelt. Zu Beginn haben wir die Proben zunächst einer chemischen Bearbeitung unterworfen und nach Aufschluß der Proben das Zirkonphosphat mit einem Teil des Titangehaltes abgeschieden. Dann wurde im Phosphatgemisch der Zirkongehalt röntgenspektroskopisch bestimmt. Diese Methode zeigte sich als mühsam und nicht in allen Fällen zuverlässig. Wir sind deshalb dazu übergegangen, den Zirkongehalt von Gesteinen, Steinmeteoriten usw. röntgenspektroskopisch unmittelbar in der Probe zu ermitteln, ohne Zuhilfenahme irgendeiner chemischen Operation. Dies wird durch Anwendung der Sekundärstrahlspektroskopie ermöglicht bei der die Analysenprobe nicht mit Kathodenstrahlen, sondern mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird. Zunächst schildern wir das verwendete Verfahren.²⁾

Das analytische Verfahren

Etwa 30 mg Gesteinsprobe werden sehr sorgfältig gepulvert und mit einer bekannten Menge der Vergleichssubstanz vermischt. Die aus der Mischung auf eine Aluminiumunterlage aufgepreßte Pastille wird in eine Aluminiumfolie von 10μ eingeschlagen und mit Hilfe von zwei Schrauben am Fluoreszenzhalter der Röntgenröhre befestigt. Die Pastille wird jetzt mit der Bremsstrahlung von Wolfram unter Verwendung von etwa 40 kV und 40 mA bestrahlt. Die dünne Aluminiumfolie vermag die recht harte Zr K α -Strahlung, die nachgewiesen werden soll, nicht nennenswert zu schwächen, sie verhindert dagegen die Zerstäubung der Probe und erleichtert dadurch das Arbeiten außerordentlich; ferner läßt sich die in Alu-

¹⁾ Nach den Schätzungen A. FERSMANN's (Min. u. Petrogr. Mitt. XLI, 1931, 64) beträgt der Zirkongehalt von Granitpegmatiten $0,4\%$.

²⁾ Das Verfahren findet sich ausführlich beschrieben im „Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen“ von G. v. HEVESY u. E. ALEXANDER, Akad. Verlagsgesell. Leipzig 1933.

minimum gehüllte Probe nach der Analyse wiedergewinnen oder sie kann zur Ausführung weiterer Analysen herangezogen werden. Als Zusatzelement haben wir Thorium, Uran oder Thallium verwendet, als Vergleichslinien $\text{Th } L \beta_2$, $\text{U } L \beta_2$, $\text{Tl } L \gamma_1$ oder $\text{Tl } L \gamma_4$. Der Gehalt an diesen Elementen ist verglichen mit dem Zirkongehalt des Gesteines verschwindend klein, auch sind die oben erwähnten Linien erheblich schwächer als die $\text{Zr } K \alpha$ -Linie, mit der sie verglichen worden sind und dementsprechend muß man ein Vielfaches der genannten Elemente nehmen, um die genannten Linien und die Zirkonlinie in ungefähr gleicher Intensität zu erhalten. Die $\text{Tl } L \gamma_4$ -Linie kam zum Vergleich nur in Betracht beim Nachweis außerordentlich kleiner Zirkonmengen, wie das in Steinmeteoriten und Peridotiten vielfach der Fall ist. In solchen Fällen ist es von Vorteil eine schwache Linie zum Vergleich heranzuziehen, um nicht zu kleine Zusatzmengen zur Probe zumischen zu müssen. Handelt es sich um den Nachweis größerer Zirkonmengen, z. B. von 0,1%, so wird man zum Vergleich die $\text{Tl } L \gamma_4$ -Linie nicht mehr heranziehen, da diese Linie 180mal schwächer als die $\text{Zr } K \alpha$ -Linie ist. Man müßte schon rund 10% Thallium der Probe zusetzen, was eine empfindliche Schwächung der Linienintensität hervorrufen und eine entsprechende Erhöhung der Expositionszeit erforderlich machen würde, ist doch das Thallium ein sehr schweres und dementsprechend stark absorbierendes Element.

Die Zusätze wurden der Probe folgendermaßen zugefügt: Aus einer Lösung von bekanntem Thalliumnitratgehalt wurde ein bestimmtes Volumen auspipettiert und der abgewogenen, außerordentlich fein pulverisierten Probe zugesetzt, die sich in einem ganz kleinen Glasschälchen befand. Das Thallium wurde mit Ammoniak gefällt; während der Fällung wurde Probe und Flüssigkeit kräftig gerührt. Jetzt dampfte man die gesamte Masse ein, führte sie in eine kleine Achatschale über. Um die zurückgebliebenen Spuren zu sichern, wurde das Glasschälchen mit feuchtem Filtrierpapier ausgewischt. Dann wurde das Papier verascht und die Asche der nunmehr in der Achatschale befindlichen Probe zugesetzt. Nach nochmaligem gründlichen Mischen der Probe wurde aus ihr eine Pastille gepreßt und wie geschildert am Fluoreszenzschirm untergebracht.¹⁾ Wir benützten Ultra-Ixofilme und einen Ampliverstärkungsschirm.

¹⁾ Beim Nachweis sehr geringer Zirkonmengen möge die Verwendung von Aluminiumunterlagen vermieden werden. In den von uns untersuchten Aluminiumproben waren stets geringe Spuren von Zirkon vorhanden. Über den Zirkongehalt des Bauxits vgl. S. 309.

Das Verhältnis der Atomzahlen, durch welche gleiche Intensität der Zr- und der Vergleichslinie erzielt wird, zeigt folgende Zusammenstellung:

Linienpaar	Der Intensitätsgleichheit der Linien entsprechendes Atomverhältnis	Spannung in kV
Zr $K \alpha_1$ —Th $L \beta_2$	1 Zr : 3,3 Th	32
Zr $K \alpha_1$ —Tl $L \gamma_4$	1 Zr : 110 Tl	40
Zr $K \alpha_1 \alpha_2$ —U $L \beta_2$	1 Zr : 5,0 U	40
Zr $K \alpha_1 \alpha_2$ —Tl $L \gamma_1$	1 Zr : 5,0 Tl	40
Zr $K \alpha_1 \alpha_2$ —Tl $L \gamma_4$	1 Zr : 180 Tl	40

Zr $K \alpha_1 \alpha_2$ bedeutet, daß die zwei α -Linien nicht getrennt worden sind. Durch Anwendung eines breiteren, die Trennung der zwei α -Linien nicht mehr zulassenden Spaltes, läßt sich bei derselben Expositionszeit eine größere Linienintensität erreichen; beim Nachweis sehr kleiner Zirkonmengen haben wir deshalb auf die Spaltung des α -Dubletts stets verzichtet. Der verwendete Kochsalzkristall wurde um $1,5^\circ$ geschwenkt, die Dispersion des Braggspektrographen betrug $100 \text{ X.-E.} = 5,6 \text{ mm.}^1$) Die Expositionszeit bewegte sich zwischen 10 und 30 Stunden.

Wir mischten möglichst auf Liniengleichheit, das Ergebnis wurde auch durch photometrische Messungen kontrolliert; bei der Untersuchung von Steinmeteoriten und dergl. reichte die Linienintensität zur photometrischen Auswertung nicht mehr aus.

Der Betrieb der Röntgenröhre ist bei den Sekundäranalysen ein ganz ruhiger, so daß eine ständige Überwachung nicht erforderlich ist und der Analytiker deshalb mehrere Anlagen gleichzeitig bedienen kann.

Ergebnisse Zirkongehalt von Eruptivgesteinen

Gestein	Herkunft	Anzahl der Vorkommen	Zr-Gehalt in ‰
Granit	Schwarzwald	12	0,27
„	Schluchsee	1	0,34
„	Vogesen	8	0,27
„	Odenwald	10	0,26
„	Fichtelgebirge	8	0,25
„	Harz	12	0,25
„	Bayrischer Wald	9	0,31
„	Böhmer Wald	5	0,20
„	Sachsen	8	0,19
„	Schlesien	7	0,23

¹⁾ Die verwendete Röhre ist in der Abhandlung von E. ALEXANDER u. A. FAESSLER, Z. Physik 68 (1931), 260 beschrieben.

Zirkongehalt von Eruptivgesteinen (Fortsetzung)

Gestein	Herkunft	Anzahl der Vorkommen	Zr-Gehalt in ‰
Granit	Verschiedenen deutsch. Ursprungs (V. M. GOLDSCHMIDT)	14	0,47
Natriumgranite u. Natriumsyenite	Verschiedensten Ursprungs	26	0,5
Kaliumgranite u. Kaliumsyenite	Verschiedensten Ursprungs	24	0,62
Essexite	Verschied. Ursprungs	40	0,10
Diorite	Zentraleuropa	35	0,28
Quarzdiorite	Harz und Odenwald	9	0,12
Gabbros und ähnliche Gesteine	Zentraleuropa	82	0,14
Ultrabasische Gesteine	Verschiedene deutsche Vorkommen	23	0,08
Peridotite, Eklogite u. Dunite	Verschiedensten Ursprungs	22	0,06
Gemisch der verschiedensten Eruptivgesteine ¹⁾ (SiO ₂ -Gehalt 59‰)	Zentraleuropa, kaledonische u. variskische Intrusivgesteine	282	0,22

Zirkongehalt von Ergußgesteinen verschiedensten Ursprungs

Nach Kieselsäuregehalt geordnet	Anzahl der Vorkommen	Zr-Gehalt in ‰
30—35‰ SiO ₂	23	0,22
35—40‰ SiO ₂	31	0,25
40—50‰ SiO ₂	37	0,24
50—60‰ SiO ₂	44	0,22
60—70‰ SiO ₂	52	0,22

Zirkongehalt von Sedimentgesteinen und dergl.

Gestein	Herkunft	Anzahl der Vorkommen	Zr-Gehalt in ‰
Tonschiefer und Phyllite	Harz, Thüringer Wald, Kellerwald, Taunus u. die nordöstlichen Sudeten	300	0,12
Roter Tiefseeton . . .	Challenger Expedition St. 353	1	0,14
Roter Tiefseeton . . .	Challenger Expedition St. 253	1	0,14
Tonschiefer	—	1	0,15
Bauxit	Holländisch Guyana	1	0,5
Bauxit	Blanquette, Frankreich	1	0,9

¹⁾ Vgl. G. v. HEVESY, Chemical Analysis by Röntgen-RAYS, New York 1931.

Zirkongehalt von Steinmeteoriten und Moldaviten

Gestein	Herkunft	Anzahl der Vorkommen	Zr-Gehalt in ‰
Steinmeteorit	Vigarano, Piave Italien	1	ca. 0,03
„	Karoonda, Süd-australien	1	ca. 0,03
„	Pultusk, Polen	1	ca. 0,04
„	Tabory, Rußland	1	ca. 0,08
„	Cuenta, Spanien	1	0,15
„	Waconda	1	0,16
Moldavit	Aus der Sammlung von Prof. SLAVIK, durchsichtiges kleines rundes Stück	1	0,16
„	Aus derselben Sammlung, durchsichtiges längliches Stück	1	0,11
„	Aus derselben Sammlung, undurchsichtiges Stück	1	0,15

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich, zeigt der Zirkongehalt von Graniten verhältnismäßig geringe Variationen. Der Mittelwert ergibt sich zu etwa 0,3‰, d. h. 3000 Gewichtsteile Granit enthalten 1 Gewichtsteil Zirkon. Die Diorite enthalten nahezu so viel Zirkon wie die Granite; die Gabbros nur etwa die Hälfte, Peridotite und dergl. etwa ein Fünftel. Das Eruptivgesteiningemisch, das mit dem CLARKE- und WASHINGTON'schen Material am ehesten kommensurabel ist, ergibt einen mittleren Zirkongehalt von 1 Gewichtsteil Zirkon in 4200 Gewichtsteilen Gestein (0,024‰). Der von uns ermittelte Zirkongehalt ist demnach recht verschieden von dem von CLARKE und WASHINGTON nach der Methode b) berechneten (S. 306). Wert. Der von ihnen nach der Methode c) berechnete Wert kommt dagegen unserem Wert viel näher. Nahezu denselben Zirkongehalt weisen die Ergußgesteine auf, während die Tonschiefer nur etwa zwei Drittel des obengenannten Zirkongehalts aufweisen. Die letzteren gehören den Formationen Kulm, Devon, Silur, Kambrium und Präkambrium an, die Mitnahme von vulkanogenem Schiefer, wie Grünschiefer, Schalstein, Keratophyrschiefer usw. wurde bei der Probeentnahme sorgfältig vermieden. Die Tiefseetone zeigen einen ähnlichen Zirkongehalt wie die Tonschiefer.

Die Steinmeteorite haben einen recht schwankenden Zirkongehalt. Während die an Zirkon reichsten einen ähnlichen Gehalt an diesem Element aufweisen wie etwa die Gabbros, ist der Zirkongehalt einzelner noch geringer als der der Peridotite. Der Mittelwert ergibt

sich zu $0,08\text{‰}$, also 1 Gewichtsteil Zirkon in 12000 Gewichtsteilen Meteorit. I. und W. NODDACK geben als mittleren Zirkongehalt der Steinmeteorite 1:10000 an in recht guter Übereinstimmung mit unserer Feststellung. Die untersuchten Moldavite zeigen einen mittleren Zirkongehalt von 1:14000.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch das große Entgegenkommen verschiedener Kollegen ermöglicht, die uns das wertvolle und umfassende Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt haben. In erster Linie sind wir den Herren Prof. SCHNEIDERHÖHN und CISSARZ für die Überlassung einer sehr großen Zahl von Eruptiv- und Ergußgesteinen, Herrn Prof. V. M. GOLDSCHMIDT, unter anderen, für die seltenen Moldavite, Herrn Prof. F. PANETH für mehrere Steinmeteorite und Herrn Präsidenten KRUSCH für die sehr ausgedehnte Sammlung an Tonschiefern zu größtem Danke verpflichtet.

Zusammenfassung

Die Zirkonbestimmungen erstreckten sich auf 1175 Gesteinsproben und einige Steinmeteorite und Moldavite. Die gesamte Untersuchung wurde ohne Zuhilfenahme eines chemischen Eingriffs, ausschließlich auf röntgenspektroskopischem Wege, ausgeführt, wobei die Sekundärstrahlspektroskopie (Anregung der Röntgenlinien mit Röntgenstrahlen) zur Verwendung gelangt ist.

In allen untersuchten Proben konnte der Zirkongehalt bestimmt werden. Der mittlere Zirkongehalt der Granite beträgt 1 g Zirkon in 3000 g Granit; der mittlere Zirkongehalt von Eruptivgesteinen berechnet sich zu 1 g Zirkon in 4000 g Gestein.

Die Ergußgesteine haben einen durchschnittlichen Zirkongehalt von 1 g in 4500 g Gestein, die Sedimente einen etwa halb so großen Zirkongehalt.

Der mittlere Zirkongehalt der untersuchten Steinmeteorite beträgt 1 g Zirkon in 12000 g Steinmeteorit und ist etwas höher als der mittlere Zirkongehalt von Peridotiten.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung verbindlichst gedankt.

Freiburg i. Br., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1933.

Über die Häufigkeit des Strontiums

Von G. VON HEVESY und K. WÜRSTLIN

Mit einer Figur im Text

Die röntgenspektroskopischen Aufnahmen, die wir bei der Untersuchung des Zirkons erhalten haben, zeigen auch die Linien des Strontiums und Rubidiums. Durch Vergleich der Intensität dieser Linien mit der der Linien des Zirkons (oder der zugesetzten Vergleichssubstanz) können wir auf die Konzentration des Strontiums bzw. des Rubidiums in den untersuchten Gesteinen schließen. Es wurden wie aus Fig. 1 ersichtlich recht starke Linien erhalten.

Die erste systematische Untersuchung über das Vorkommen von Strontium rührt von W. NOLL¹⁾ her, der bei seinen Untersuchungen teilweise rein chemische, teilweise kombinierte chemische und spektroskopische Methoden benützt hat. NOLL konnte unter anderem die wichtige Feststellung machen, daß in Übereinstimmung mit dem Erwarten V. M. GOLDSCHMIDT's das Strontium nicht nur Calcium, sondern auch Kalium geochemisch zu vertreten vermag. Eine solche Substitution liegt nach NOLL z. B. in den Kalifeldspaten vor: dagegen stellt er fest, daß im sedimentären Zyklus Strontium, sofern es nicht als Mineral vorhanden ist, fast ausschließlich getarnt vorkommt. Dabei nimmt das Strontium-Calciumverhältnis in Calciummineralien von den Erstkristallisationen nach den Restkristallisationen zu. NOLL findet das Strontium-Calciumverhältnis in den verschiedenen Vorkommen desselben Minerals stark variierend, zum Teil um mehr als eine Zehnerpotenz. Über die geochemische Häufigkeit des Strontiums liegen Angaben von CLARKE und WASHINGTON vor. Die drei verschiedenen Berechnungsmethoden, die sie anwenden, finden sich in der vorangehenden Abhandlung (S. 305) besprochen. Je nach der Rechnungsweise finden sie für den prozentischen Strontiumgehalt von Eruptivgesteinen die folgenden Werte:

a)	b)	c)
0,032	0.051	0,019

¹⁾ W. NOLL, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 193; Fortschritte der Mineralog. **7** (1932), 440. Die Frage der Häufigkeit des Rubidiums werden wir bei einer anderen Gelegenheit besprechen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung gehen aus den Zahlen der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

Gestein	Herkunft	Anzahl der Vor- kommen	Sr-Gehalt in ‰
Strontiumgehalt von Eruptivgesteinen:			
Granit	Schwarzwald	12	0,05
„	Schluchsee	1	0,10
„	Vogesen	8	0,12
„	Odenwald	10	0,25
„	Fichtelgebirge	8	0,14
„	Harz	12	0,05
„	Bayrischer Wald	9	0,13
„	Böhmer Wald	5	0,11
„	Sachsen	8	0,15
„	Schlesien	7	0,15
„	Verschied. deutschen Ur- sprungs	14	0,10
Diorit	Zentraleuropa	35	0,17
Quarzdiorit	Harz und Odenwald	9	0,14
Gabbro u. ähnliche Gesteine	Zentraleuropa	82	0,14
Ultrabasische Gesteine . .	Verschiedene deutsche Vor- kommen	23	0,06
Peridotit, Eclogit u. Dunit	Verschiedensten Ursprungs	22	0,01
Gemisch d. verschiedensten Eruptivgesteine(SiO ₂ -Ge- halt 59 ⁰ / ₀)	Zentraleuropa, kaledon. u. variskische Intrusivge- steine	282	0,11
Strontiumgehalt von Ergußgesteinen verschiedensten Ursprunges: Nach Kieselsäuregehalt geordnet			
30—35 ⁰ / ₀ SiO ₂		23	0,38
35—40 ⁰ / ₀ SiO ₂		31	0,32
40—50 ⁰ / ₀ SiO ₂		37	0,31
50—60 ⁰ / ₀ SiO ₂		44	0,32
60—70 ⁰ / ₀ SiO ₂		52	0,30
Strontiumgehalt von Sedimentgesteinen u. dergl.:			
Tonschiefer u. Phyllite . .	Harz, Thüringer Wald, Kellerwald, Taunus u. die nordöstlichen Sudeten	300	0,02
Roter Tiefseeton	Challenger Exped. St. 353	1	0,09
Roter Tiefseeton	Challenger Exped. St. 253	1	0,03
Tonschiefer	—	1	0,13
Strontiumgehalt von Steinmeteoriten und Moldaviten:			
Steinmeteorit	Waconda	1	ca. 0,01
„	Cuanta, Spanien	1	„ 0,01
„	Pultusk, Polen	1	„ 0,02
„	Vigarano, Piave, Italien	1	„ 0,02
„	Tabory, Rußland	1	„ 0,03
„	Karoonda, Südastralien	1	„ 0,05
Moldavite, aus der Samm- lung von Prof. SLAVIK	Durchsichtiges kleines run- des Stück	1	0,13
	Durchsichtiges längl. Stück	1	0,09
	Undurchsichtiges Stück	1	0,08

Als mittleren Strontiumgehalt von Graniten finden wir $0,12\text{‰}$, beim untersuchten Gemisch von Eruptivgesteinen $0,11\text{‰}$. Die

Ergußgesteine haben einen etwa dreimal so hohen, die Sedimentgesteine einen fünfmal geringeren Strontiumgehalt. Der mittlere Strontiumgehalt der von uns untersuchten Steinmeteoriten ergibt sich zu $0,02\text{‰}$, also höher als der der Peridotite. (I. und W. NODDACK geben für den Strontiumgehalt von einer allerdings wesentlich größeren Zahl von Steinmeteoriten $0,07\text{‰}$ an.)

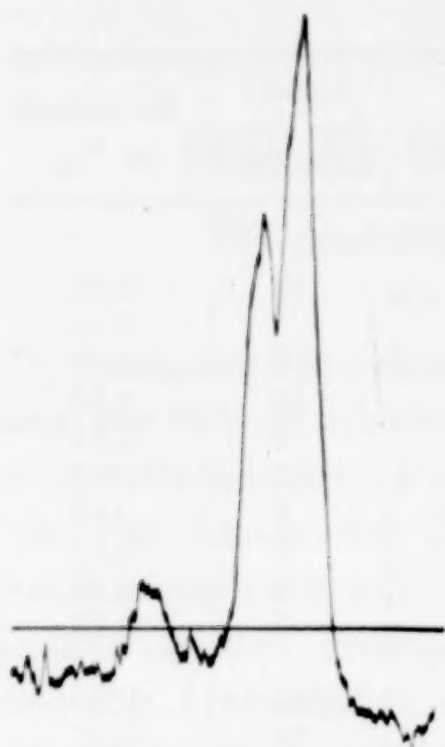


Fig. 1. Photometerkurve der Aufnahme eines Moldaviten

Zusammenfassung

Der durchschnittliche Strontiumgehalt von Eruptivgesteinen beträgt 1 g Strontium in 9000 Gewichtsteilen Gestein.

In 50000 Gewichtsteilen Sedimentgestein ist etwa 1 g Strontium enthalten.

Die höchste Spitze kommt dem ungetrennten K-Doublet der $\text{Sr } \alpha$ -Linie zu, die nahe benachbarte zweite Spitze der $\text{Tl } L \gamma_1$ -Linie, die als Vergleichslinie dient.

In 40000 Gewichtsteilen Steinmeteoriten finden wir etwa 1 g Strontium, während der Strontiumgehalt der Moldavite etwa 1 : 10000 beträgt.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1933.

Zur Kenntnis der basischen Salze

3. Gleichgewichte im System $\text{CuO}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾

VON ERICH HAYEK

Mit einer Figur im Text

Die basischen Kupferchromate beanspruchen, abgesehen von ihrer technischen Verwendung als Körperfarben, wissenschaftliches Interesse durch ihr Verhalten gegen Wasser. Sie zeigen, im Gegensatz zu den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen zersetzlichen einfach basischen Chloriden, typische Eigenschaften wasserbeständiger basischer Salze (B. S.).

Den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen im Gebiete des Überschusses der Base seien allgemeine Erörterungen über die Stabilität eines B. S. im System Säure-Metalloxyd-Wasser vorausgeschickt. Es sei der meistens zutreffende Fall angenommen, daß ein schwer lösliches Hydroxyd mit einem leichter löslichen Salz zusammentritt. Von den möglichen Bodenkörpern Metalloxyd, B. S. und Neutralsalz sind gleichzeitig zwei nur unter einer Lösung bestimmter Zusammensetzung stabil, diese sei im folgenden kurz als Gleichgewichtskonzentration (Gkz.) bezeichnet. Das Existenzgebiet jedes B. S. ist also durch eine höhere und eine niedere Gkz. begrenzt. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase kann sich ändern im Gehalt an Kation, Anion und Wasserstoff- bzw. Hydroxylion. Die Bildung eines komplexen Ions etwa von der Form $[\text{Me}(\text{OH})_n\text{X}_m]$ braucht in verdünnten Lösungen von Salzen zweiwertiger Metalle nicht berücksichtigt zu werden.

Die Abhängigkeit der Reaktionsfolge von der Salzkonzentration zeigt sich beim Zusatz einer starken Base zu reinen Salzlösungen verschiedener Konzentration auf folgende Weise. Ist die Salzlösung verdünnter als der niederen Gkz. eines B. S. entspricht, so fällt nur Hydroxyd aus, ist sie konzentrierter, so fällt nur B. S. Hierdurch nimmt die Salzkonzentration ab, bis schließlich die niedere Gkz. er-

¹⁾ 2. E. HAYEK, Einfach basische Chloride. Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 241.

reicht wird, dann fällt Hydroxyd, durch die so erfolgende weitere Verdünnung geht auch das schon gefällte B. S. mehr oder weniger rasch in Hydroxyd über. Als Beispiel sei hier die Fällung des vierfach basischen Zinkchlorides $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ genannt, welches mit Zinkhydroxyd im Gleichgewicht ist unter einer Lösung, welche 0,15 normal an Zink und Chlor ist, so daß aus einer konzentrierteren B. S., aus einer verdünnteren Hydroxyd fällt. Der Übergang schon gefällten B. S. in die Base durch Hydrolyse kann gut beobachtet werden durch Verfolgung der Zunahme der Leitfähigkeit des Systems B. S. und Wasser. Bei Zimmertemperatur ist der Leitfähigkeitswert der niederen Gkz. erst in einigen Tagen erreicht — wodurch das Salz als ziemlich beständig gekennzeichnet ist —, vorausgesetzt, daß genügend B. S. vorhanden war, um durch Hydrolyse eine 0,15 normale Zinkchloridlösung zu liefern.

Die scheinbare Beständigkeit eines B. S. kann außer in der geringen Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser auch darin ihre Ursache haben, daß die niedere Gkz. sehr klein ist. Das ist der Fall bei dem dreifach basischen Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen Gkz. mit dem Hydroxyd unter 0,0001 normal liegt. Es genügen von diesem Salz 0,05 g im Liter, um neben $\text{Cu}(\text{OH})_2$ das B. S. als Bodenkörper stabil zu erhalten, so daß praktisch eine Zersetzung überhaupt nicht eintreten scheint. Im Gegensatz hierzu steht $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$, von diesem Salz bleibt erst dann ein Teil unzersetzt, wenn etwa 2000 g mit einem Liter Wasser reagieren. Ein dritter Fall, nämlich der, daß die Gkz. überhaupt nicht erreicht wird, wird später bei einem basischen Kupferchromat beschrieben.

B. S. sind im allgemeinen nur in sauren Lösungen stabil, doch ist die Existenz in alkalischer Lösung möglich, wenn die Base relativ leicht löslich ist, z. B. beim Calcium. Durch Einwirkung der Säure mit gleichem Anion auf ein B. S. kann je nach Menge und Konzentration des Zusatzes ein weniger basisches entstehen, es kann das gleiche Salz stabil bleiben oder Hydrolyse zu einem stärker basischen Salz oder Hydroxyd eintreten. Bei Zusatz einer gleichionigen Base kann nur der zweite oder dritte Vorgang stattfinden. Bei Zusatz fremdioniger Säuren und Basen sowie bei der Fällung durch puffernde Substanzen (Harnstoff usw.) erhöht sich im allgemeinen die Zahl der Bestandteile, aus denen das System aufgebaut werden muß, auf vier, da jetzt auch die Wasserstoffionenkonzentration willkürlich veränderlich ist, so daß die obigen Betrachtungen für derartige Systeme nicht mehr gelten.

Versuche

3 g Kupferoxyd wurden im Thermostaten bei 40° mit CuCrO_4 (äquivalente Mengen CuO und CrO_3) in 100 g Lösung bis zur Konstanz der Leitfähigkeit geschüttelt. Die Ergebnisse sind aus der nebenstehenden Kurve ersichtlich, in der auf der Abszisse die Konzentration des Ausgangsgemisches (g Salz in 100 g Lösung) und auf der Ordinate das spezifische Leitvermögen ($\kappa \cdot 10^4$) eingetragen ist. Schon bei der größten Verdünnung bildet sich das $\frac{3}{2}$ -fach basische Kupferchromat $2\text{CuCrO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei hohen Konzentrationen ist $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ stabil. Die Lösung über beiden Bodenkörpern im Gleichgewicht enthält 17,5 g Cu und 28,6 g sechswertiges Cr im Liter, entsprechend CuCr_2O_7 .



Fig. 1

Das $\frac{3}{2}$ -fach basische Salz ist ein gelbbraunes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine doppelbrechende Prismen. Es wurde durch Absaugen und Auswaschen mit Aceton isoliert und im Vakuum ohne Trockenmittel getrocknet.

Ber.	CuO	59,3%	CrO_3	29,8%	H_2O	10,9%
Gef.	, ,	58,8%	, ,	29,9%	, ,	11,3%
, ,	, ,	59,4%	, ,	29,6%	, ,	11,0%

Über Chlorcalcium geht ein Mol Wasser weg, so daß das Salz dann der Zusammensetzung $2\text{CuCrO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ entspricht. Wie bei anderen B. S.¹⁾ sind diese Bausteine die wesentlichen Gitterbestandteile, während das über den Hydroxydgehalt hinausgehende Wasser zeolithartig gebunden ist. Das Salz färbt auch nach längerem Kochen Wasser nur wenig, die Lösung im Gleichgewicht über dem $\frac{3}{2}$ -fach basischen Salz und dem Hydroxyd ist weniger als 0,0003 normal.

Interessant ist das einfach basische Salz $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, welches in zwei Formen, einer kupferroten und einer schokoladenbraunen bis lilas-schwarzen vorkommt. Diese bilden sich wechselnd, aus verdünnten Lösungen häufiger das dunkle, aus konzentrierten das rote Salz. Die Leitfähigkeitswerte ordnen sich innerhalb der

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 436. (Kontinuierliche Wasserabgabe.) W. FEITKNECHT, Helv. chim. Acta **13** (1930), 42.

Fehlergrenze ($\pm 2^0/0$) in die gleiche Kurve ein. Die Analysen ergaben nach Isolierung mit Aceton:

Berechnet:	CuO 57,4 ⁰ / ₀	CrO ₃ 36,2 ⁰ / ₀	H ₂ O 6,4 ⁰ / ₀
Kupferrot:	„ 56,7 ⁰ / ₀	„ 36,5 ⁰ / ₀	„ 6,8 ⁰ / ₀
Schokoladebraun:	„ 56,4 ⁰ / ₀	„ 36,7 ⁰ / ₀	„ 6,9 ⁰ / ₀ .

Beide Verbindungen geben deutliche DEBYE-SCHERRER-Diagramme, welche sehr stark voneinander verschieden sind, zwei der 6—8 stärkeren Reflexe sind jedoch gleich. Die dunkle Verbindung geht, wenn sie sich einmal gebildet hat, bei 40° auch binnen vier Wochen nicht in die rote über, wohl aber nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflußkühler in der Lösung, in der sie entstanden ist. Durch Kochen in Wasser wird die schokoladebraune Form binnen kurzer Zeit zum gelbbraunen basischeren Salz hydrolysiert. Das rote Salz gibt, nachdem es mit Wasser gewaschen ist, auch bei andauerndem Kochen kein Chromat ab. Bis zu einem gewissen Grad greift aber auch hier das Wasser an. Behandelt man das mit Aceton gewaschene Salz mit Wasser, so wird dieses zunächst stark gefärbt und läuft erst nach längerem Waschen farblos ab. Eine Erklärung für dieses Verhalten, welches auch anderen hierher gehörigen Erscheinungen gerecht wird, läßt sich auf einfache Weise geben. Es ist wahrscheinlich, daß das Salz auf allen Seiten von Chromatschichten begrenzt ist. Denn einerseits besteht die Proportionalität zwischen der Anzahl n der Mole Hydroxyd und der m Mole Salz nur insoweit, als m Mole n Molen zugeordnet sein müssen, sie ist nicht durch Valenzen bestimmt. Andererseits ist anzunehmen, daß in der stark chromathaltigen Lösung die Stabilität der Bindung Chromat-Hydroxyd zur Folge hat, daß sich jedes Hydroxymolekel allseits mit Chromat umgibt.

Diese Oberflächenbedeckung muß sich mit zunehmender Kleinheit der Einzelteilchen analytisch bemerkbar machen. Da die B. S. sich durch sehr geringe Kristallisationsgeschwindigkeit bei großer Keimzahl auszeichnen, zeigt hier oft die analytische Zusammensetzung ein gänzlich verändertes Bild. Natürlich wird unter Umständen auch nur Hydroxyd die Oberfläche einnehmen können, z. B. beim Entstehen aus verdünnten Lösungen und nach dem Waschen mit Wasser. Derselbe Effekt zeigt sich bei dem roten basischen Kupferchromat infolge der geringen Korngröße bei der gewählten Herstellungsart schon deutlich. Das Salz erscheint unter dem Mikroskop als doppelbrechende Stäbchen von nur 0,0004—0,0008 mm Dicke und 0,002 bis 0,006 mm Länge. Gegen größere Wassermengen werden etwa 2—3⁰/₀₀

der Einwaage in Form einer sauren Chromatlösung abgegeben. Das entspricht der Ablösung einer Oberflächenschicht von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mm Dicke, also der Dimension eines Molekels. Das Salz ist jetzt von einer Hydroxydschicht umgeben, die in diesem Falle derart angeordnet ist, daß ein weiterer Angriff des Wassers nicht erfolgen kann; es ist nun praktisch unlöslich und auch gegen kochendes Wasser vollkommen beständig. Es liegt also hier der Fall vor, daß die untere Gkz. durch Reaktion eines B. S. mit Wasser nicht erreicht wird, die Auflösung schreitet nur fort bis zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes des Kupferhydroxydes.

Konstanz der Leitfähigkeit trat bei Bildung der schokoladebraunen Form erst nach 20—30 Tagen ein, bei dem kupferroten und dem $\frac{3}{2}$ -fach basischen Salz nach 2—6 Tagen. Zur Erklärung der Tatsache, daß die instabile Form sich langsamer bildet als die stabile, wird angenommen, daß ein Ausgangsstoff verändert wurde, wahrscheinlich in folgender Weise: Die Bildung des B. S. erfolgt am leichtesten gleichzeitig mit der Umwandlung des Kupferoxyds in Hydroxyd. Bei der Herstellung konzentrierter Lösungen aus CrO_3 , CuO und H_2O erwärmt sich — auch abhängig von der Art der Vermischung — das Gemisch relativ stark, so daß eine Hydratisierung des CuO nicht stattfindet. Nach dem Abkühlen reagiert die schon entstandene Kupferchromatlösung mit dem wasseraufnehmenden CuO unter Bildung des kupferroten Salzes. Findet in verdünnten Lösungen geringe Wärmeentwicklung statt, so geht gleichzeitig mit der Bildung von Cu -Ion Hydratbildung vor sich, die konzentrierte Chromatlösung trifft auf fertiges Hydroxyd auf, mit dem sie nur langsam unter Bildung der schokoladebraunen Form reagieren kann. Daß Oxyd rascher als Hydroxyd mit Salzen B. S. bildet, ist vom Magnesium schon bekannt.¹⁾

Ältere Literatur

In der älteren Literatur ist unter den Kupferchromaten neben ganz unwahrscheinlich zusammengesetzten zufälligen Zersetzungsprodukten von mehreren Autoren²⁾ die Verbindung $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ angegeben worden. Sie entspricht dem oben angegebenen braungelben Salz $2\text{CuCrO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, der größere Gehalt an Base rührt her von der Zersetzung des nicht wasserbeständigen Salzes durch Auskochen.

¹⁾ W. FEITKNECHT, *Helv. chim. Acta* 9 (1926), 1018.

²⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, *Handbuch der anorganischen Chemie*.

Ein einfach basisches Salz ist bisher ebenfalls noch nicht erwähnt worden, hingegen ist das neutrale Chromat von ähnlichem Aussehen bekannt. Dieses hat sich in dem untersuchten System nicht sicher feststellen lassen, da die Messungen im Gebiet der höheren Konzentrationen wegen der breiigen Konsistenz des Gemisches nicht genau durchgeführt werden konnten. Es scheint jedoch bei Lösungen, die aus mehr als 40 g Kupferchromat in 100 g entstehen, sich an die Leitfähigkeitskurve ein horizontales Stück anzuschließen, welches dem Vorhandensein zweier Bodenkörper, $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuCrO_4 entspricht. Das neutrale Salz entsteht auch bei der Hydrolyse des kristallisierten Kupferbichromates, schon durch Lösen in kaltem Wasser in Form eines weinroten Pulvers. Unter dem Mikroskop doppelbrechende Prismen. Es ist gegen kochendes Wasser beständig, in Säuren leicht löslich.

Im Anschluß an die Untersuchung der Kupferchromate wurde das System $\text{CuO}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ auf gleiche Weise untersucht. Die Resultate zeigten übereinstimmend mit H. T. S. BRITTON¹⁾, im Gegensatz zu anderen Autoren, die Existenz nur eines B. S. und zwar von $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ H. T. S. BRITTON, Journ. chem. Soc. London **127** (1925), 1645; (1926), 2868.

Wien I, Chemisches Laboratorium der Universität, anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1933.